

**MODELAMIENTO, OPTIMIZACIÓN Y CONTROL DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN
DE HIDRÓGENO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE.**

RAMIRO JOSÉ CHAMORRO CONEO

MONOGRAFÍA DE GRADO PARA LA MAESTRÍA EN INGENIERÍA MECÁNICA

DIRECTOR:

Ph.D. MARCO E. SANJUÁN MEJÍA

UNIVERSIDAD DEL NORTE

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

BARRANQUILLA

2009

NOTA DE ACEPTACIÓN:

Firma del Presidente del Jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Barranquilla 07, 07, 2009

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Coeficiente de transferencia
a_c	Área específica del catalizador de la celda
A_v	Vector unitario
C	Concentraciones
c_p	Calor específico
D	Función deseable objetivo
d_m	Función deseable para m variables
DEN	Denominador de la tasa de reacción
ΔG	Diferencia de la energía libre de gibbs
ΔH	Diferencia de entalpia
E_c	Energía de activación para la reducción del oxígeno
E_{rev}	Voltaje reversible de la celda
E_{act}	Perdida de voltaje por activación
E_{ohm}	Perdida de voltaje por resistencia
E_{trans}	Perdida de voltaje por transporte
E_{conv}	Perdida de voltaje por concentración
E	Error del controlador
F	La constante de Faraday
k_I	Constante de Arrhenius del reformado 1

k_{II}	Constante de Arrhenius del reformado 2
$k_{II'}$	Constante de Arrhenius del WGSR
$k_{II''}$	Constante de Arrhenius del WGSR para el reactor de PrOX
k_{III}	Constante de Arrhenius del reformado 3
k_{IV}	Constante de Arrhenius del PrOx1
k_V	Constante de Arrhenius del PrOx2
K_1	Constante de equilibrio del reformado 1
K_2	Constante de equilibrio del reformado 2
$K_{2'}$	Constante de equilibrio del WGSR
$K_{2''}$	Constante de equilibrio del WGSR para el reactor de PrOX
K_3	Constante de equilibrio del reformado 3
K_{CO}	Constante de Adsorción del monóxido de carbono
K_{CH_4}	Constante de Adsorción del metano
K_{H_2}	Constante de Adsorción del hidrogeno
K_{H_2O}	Constante de Adsorción del agua
K_P	Ganancia del Proceso
i	Densidad de corriente
i_0	Densidad de corriente de intercambio
i_0^{ref}	Densidad de corriente de intercambio de referencia

n	Numero de electrones
η	Eficiencia térmica
P_{CH_4}	Presión parcial del metano
P_{CO}	Presión parcial del monóxido de carbono
P_{CO_2}	Presión parcial del dióxido de carbono
P_{H_2}	Presión parcial del hidrógeno
P_{H_2O}	Presión parcial del agua
P_{O_2}	Presión parcial del oxígeno
P_r	Presión parcial Reactivo
P_r^{ref}	Presión de referencia
\dot{Q}	Calor total de la planta
r_I	Tasa de reacción del reformado 1
r_{II}	Tasa de reacción del reformado 2
$r_{II'}$	Tasa de reacción del WGSR
$r_{II''}$	Tasa de reacción del WGSR para el reactor de PrOX
r_{III}	Tasa de reacción del reformado 3
r_{IV}	Tasa de reacción del PrOX1
r_V	Tasa de reacción del PrOX2
R	Constante de los gases ideales

R_j	Tasa de reacción
t	Tiempo
t_0	Tiempo de Retraso por transporte
T	Temperatura
T_{ref}	Temperatura de referencia
T_{op}	Valor límite mínimo de la optimización
V	Volumen
W_{el}	Potencia eléctrica
W_{celdas}	Potencia eléctrica
\dot{W}	Potencia total de la planta de producción de hidrógeno
U	Valor limite superior de la optimización
Δu	Señal de control
τ	Constante de tiempo
λ	Factor de supresión de controlador DMC
ρ	Densidad
Ω	Resistencia interna de la celda
$(\sum \dot{m}_i H_i)_{entra}$	Energía de flujo que entra a la planta de producción de hidrógeno
$(\sum \dot{m}_i H_i)_{sale}$	Energía de flujo que sale a la planta de producción de hidrógeno

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. ECONOMIA DEL HIDRÓGENO Y LA TRANSICIÓN HACIA EL HIDRÓGENO	15
1.2. JUSTIFICACIÓN	17
1.3. OBJETIVO GENERAL	18
1.3.1. OBJETIVO GENERAL	18
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
1.4. ESTADO DEL ARTE EN OPTIMIZACIÓN DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	19
1.5. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVESTIGACIÓN	20
2. MARCO REFERENCIAL	25
2.1. FORMAS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	25
2.2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE GAS NATURAL	30
2.3. PRETRATAMIENTO DEL GAS NATURAL.....	34
2.4. CINÉTICA DE LAS REACCIÓN DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	36
2.5. SEPARACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO CO ₂	40
2.6. CELDAS DE COMBUSTIBLES	43
3. DISEÑO Y MODELAMIENTO DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN ESTADO ESTABLE	53
3.1. MODELAMIENTO DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN ESTADO ESTABLE.....	53
3.1.1. REACTOR DE REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR E INTERCAMBIADOR DE CALOR.....	56
3.1.2. REACTORES DE WGSR DE ALTA Y BAJA TEMPERATURA	58
3.1.3. REACTOR DE OXIDACIÓN PREFERENCIAL	59
3.1.4. SEPARADORES DE H ₂ O Y CO ₂	61
3.1.5. CELDA DE COMBUSTIBLE	64
3.2. SIMULACIÓN DE LA PLANTA Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	66
3.2.1. REACTOR DE REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR	66
3.2.2. RECTORES DE WGSR EN ALTA Y BAJA TEMPERATURA	67
3.2.3. SEPARADORES DE H ₂ O Y CO ₂	68
3.2.4. CELDA DE COMBUSTIBLE CON MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO	69
3.2.5. ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.	70
4. OPTIMIZACIÓN DE LA PLANTA DE PRODUCCION DE HIDRÓGENO EN ESTADO ESTABLE	72

4.1.	CRITERIOS DE OPTIMIZACIÓN MULTIVARIABLE	72
4.2.	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	75
4.3.	ANÁLISIS DE VARIANZA	78
4.4.	OPTIMIZACIÓN CON MÉTODO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA.....	81
5.	MODELO DINÁMICO Y CONTROL DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO .	87
5.1.	ANÁLISIS DEL SISTEMA DINÁMICO Y RESULTADOS.....	89
5.2.	CONTROL MPC	91
5.2.1.	<i>MODELO DE CONTROL DE MATRIZ DINÁMICA</i>	91
5.3.	DESEMPEÑO DEL CONTROLADOR DMC.....	97
6.	CONCLUSIONES.....	99
7.	TRABAJOS FUTUROS	101
8.	REFERENCIAS	102
	ANEXOS	109
	ANEXO A.....	110
	ANEXO B.....	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de separación por absorción de amidas	41
Figura 2. Esquema de separación de adsorción de presión de oscilación PSA	43
Figura 3. Esquema de una celda de combustible.....	47
Figura 4. Curva de Polarización	51
Figura 5. Esquema del Sistema de Producción de hidrógeno en HYSYS 2006	54
Figura 6. Sección I muestra el reactor de lecho empacado del reformador y el intercambiador de calor.....	57
Figura 7. Sección II muestra los reactores de lecho empacado de WGSR de alta y baja temperatura.	58
Figura 8. Sección IV muestra el reactor de lecho empacado oxidación Preferencial.....	60
Figura 9. Sección V. Muestra el sistema de separación tanto de agua y Gases.	61
Figura 10. Sección V. Muestra la celda de combustible representada en HYSYS.	64
Figura 11. Fracción molar versus Longitud del tubo para el reformador.	66
Figura 12. Fracción molar versus Longitud del tubo para el reactor de WGSR de alta temperatura.	67
Figura 13. Fracción molar versus Longitud del tubo para el reactor de WGSR de baja temperatura	68
Figura 14. Función con condición deseable para maximizar.	73
Figura 15. Función con condición deseable para minimizar.	73
Figura 16. Función con condición deseable para y este los más cerca como sea posible de la especificación	74

Figura 17. Mitad de grafica de normalidad de efectos de los factores para flujo de hidrógeno.....	78
Figura 18. ANOVA para el flujo de hidrógeno	79
Figura 19. Mitad de grafica de normalidad de efectos de los factores para el inverso de la raíz de la concentración de CO	80
Figura 20. ANOVA para el inverso de la raíz de la concentración de CO	81
Figura 21. Superficie de respuesta para flujo de hidrógeno	82
Figura 22. Superficie de respuesta para el inverso de la raíz de la concentración de CO	83
Figura 23. Superficie de respuesta de la Función deseable.	85
Figura 24. Superficie de respuesta de la Función deseable de perfil.	86
Figura 25 Respuesta dinámica de la concentración de CO frente a cambios en el flujo de metano.	90
Figura 26. Componentes de matriz dinámica.	92
Figura 27. Estructura básica de un controlador predictivo	95
Figura 28. Respuesta del controlador DMC frente a un cambio de Setpoint.	97
Figura 29. Respuesta del controlador DMC frente a un cambio por perturbaciones.	98

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Beneficios y desafíos de Reformado con vapor, Reformado Autotérmico u Oxidación parcial [23].....	33
Tabla 2. Parámetros de entrada del modelo en Estado Estable.....	56
Tabla 3. Parámetros del intercambiador de calor.....	57
Tabla 4. Parámetros de los Reactores WGSR de alta y baja temperatura.....	59
Tabla 5 Parámetros del reactor de oxidación Preferencial	60
Tabla 6. Parámetros del sistema separación de agua.	62
Tabla 7. Parámetros del sistema separación de gases	63
Tabla 8. Parámetros de diseño para las celdas de combustible.....	65
Tabla 9. Parámetros de la celda de combustible.	69
Tabla 10. Balance de energía de la planta de producción de hidrógeno.	71
Tabla 11. Niveles de la experiencia	76
Tabla 12 Datos de la experiencia.....	77
Tabla 13. Punto optimo de la planta de producción de hidrógeno	86
Tabla 14. Parámetros de FOPDT.....	90
Tabla 15 Comparación de IAE Para controladores PID y DMC.	98

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente más de dos tercios de la energía producida en el mundo depende de los combustibles fósiles [1]. Esta alta dependencia, tiene importantes consecuencias tanto económicas como ambientales. Por el lado económico, precios volátiles y elevados sacuden el mercado internacional ya que la producción, en referencia a los yacimientos, es centralizada, y solo existente en determinadas partes del mundo. Por tanto el factor económico está gobernado por factores básicamente políticos. Así mismo el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años y en ausencia de alternativas viables, resultará en un sobreprecio progresivo hasta valores tales que afecten el desarrollo económico mundial.

Desde el punto de vista ambiental, los combustibles fósiles constituye la principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono), debido a que surgen como resultado de la combustión de combustibles fósiles, y son responsables del calentamiento global que se encuentra sufriendo nuestro planeta. Puesto que esta situación no resulta sostenible a mediano plazo, surge la necesidad de tomar medidas para una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable [2], por lo tanto se está en la constante búsqueda de planes de desarrollo desde las administraciones públicas.

En este sentido la problemática del petróleo, tanto por su elevado costo como por su efecto nocivo sobre el planeta, ha llevado a buscar nuevas alternativas renovables y no

contaminantes de producción de energía como lo es la energía solar, energía eólica, los biocombustibles y el hidrógeno.

El hidrógeno como fuente de energía, es una de las respuestas a esta crisis que se avecina, ya que su transformación en energía eléctrica por medio de las llamadas celdas de combustible tiene una alta eficiencia, en comparación con los métodos convencionales por lo que es considerado el combustible del futuro. Aunque esta tecnología no es nueva, en la actualidad tiene muchos desafíos por delante que dificulta su implementación.

En este orden de ideas, la producción de hidrógeno y la carencia de una infraestructura adecuada para su distribución, son dos grandes problemas a los cuales se les deben encontrar soluciones para que la producción de hidrógeno sea una opción viable como sustituto de los combustibles fósiles. En los últimos años se han desarrollado distintas técnicas en la producción en masa del hidrógeno tales como la electrólisis, gasificación, la producción biológica de hidrógeno y el reformado de combustible, son las técnicas más usadas para la producción en masa de hidrógeno.

Una de las últimas tendencias en investigación en el desarrollo de nuevas tecnologías en los sistemas de producción de hidrógeno es a partir de fuentes como gas natural, metanol y biodiesel [3], estas tecnologías son viables debido a que dichos combustibles poseen una infraestructura de transporte definida para estaciones de servicio, gasodomésticos, etc. Sin embargo, el reformado de combustibles en especial de gas natural, ha

demostrado ser la manera más eficiente de producción [4], es sistema a escala industrial con la mejor tasa de conversión de hidrógeno.

No obstante, la utilización del reformado de gas natural para la producción de hidrógeno, no es nueva, ha sido estudiado por varias décadas, para aplicaciones en diferentes industrias como la síntesis del amoníaco, síntesis del metanol y como insumo en la industria petrolera [5].

Adicionalmente para la producción de hidrógeno es necesario un sistema de refinación y separación de gases. Estos requerimientos son debido a efectos producidos en el proceso de reformado. El reformado es un proceso en el que se mezclan hidrocarburos a alta temperatura con vapor y producen hidrógeno. Durante el reformado se producen además gases no deseados, como el monóxido de carbono (que se produce en altas cantidades), dióxido de carbono y metano, algunos de ellos nocivos para las celdas de combustible. Los sistemas de separación permiten el confinamiento de los gases de residuo, para su utilización o almacenamiento en distintas industrias. Con la tecnología existente hasta el momento es posible obtener hidrógeno a 99.999% [6-7], lo cual es ideal a la hora de hablar de celda de combustible, porque garantiza su funcionamiento eficiente.

Por otro lado, el Modelado de estos procesos integrados de reformadores de gas natural y celdas de combustible, está bien descrito en la literatura [8-10] y muestran una gama de avances de tipo energético, conversión, eficiencia y aplicaciones distintas escalas en general. No obstante, existen muy pocas referencias a modelos que en los cuales se

incluya la dinámica de estos sistemas y propongan sistemas de control necesarios para mejorar su eficiencia.

En esta investigación se presenta un modelo de una planta de producción de hidrógeno por medio de reformado de gas natural y una celda de combustible en estado transitorio, a la cual se le aplica una estrategia de control avanzado. Con el fin de obtener la mayor cantidad de hidrógeno y la menor cantidad de contaminante (monóxido de carbono), llevando a cabo además, una optimización sobre el modelo.

Con relación a lo expuesto anteriormente se simuló un sistema de producción de hidrógeno por medio gas natural usado como combustible para uso en celdas de combustible. Este sistema demuestra una mejor eficiencia en cuanto a producción, como se muestra en la literatura [11]. Se conoce por investigaciones previas que estos procesos poseen tiempos muy cortos de estabilización, por tanto se explora el comportamiento de sistemas de control avanzado para así optimizar el funcionamiento el proceso de reformado de gas natural.

Por otra parte, es necesario comenzar a desarrollar este tipo de tecnología en Colombia, teniendo en cuenta que nuestro país posee una gran riqueza en cuanto a gas y que además cuenta con una infraestructura para su transporte, aprovechar estos adelantos, resulta acertado a la hora de pensar en alternativas para la obtención de energía limpia. Aunque es necesario llevar a cabo, en nuestro país, varias investigaciones para resolver algunas problemáticas en cuanto a la producción de hidrógeno. Avances como el modelamiento aporta un paso importante a la comprensión de algunos fenómenos de

plantas de producción de hidrógeno por medio de gas natural para uso en celdas de combustible. Esta investigación se desarrolló un modelo dinámico realizado en el software HYSYS 2006.

1.1. ECONOMIA DEL HIDRÓGENO Y LA TRANSICIÓN HACIA EL HIDRÓGENO

El término economía del hidrógeno se refiere a una visión del futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar gran cantidad de las necesidades energéticas de la sociedad. El hidrógeno podría ser producido a partir otras fuentes renovables, lo cual disminuiría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles y dado que lo único que producen las celdas de combustible es agua, entonces se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero.

Aunque importantes avances tecnológicos se han realizado en la implantación de la economía del hidrógeno, esta no es inmediata y requiere dar respuesta a importantes desafíos tecnológicos, económicos y sociales.

Dado lo anterior, considerar un plan de transición hacia el hidrógeno, que contemple los pasos a dar en los próximos años para implementar completamente la economía del hidrógeno. Es por esta razón La agencia internacional de la energía (IEA) propone un plan de tres etapas a corto, medio y largo plazo. Con este plan se pasaría a la economía del hidrógeno en año 2050 en los países desarrollados [12].

A corto plazo el plan comprende los siguientes desarrollos en tecnologías:

- Producción de hidrógeno a partir de combustible fósiles con captura y almacenamiento de dióxido de carbono (petróleo, gas natural, carbón, etc.)
- La producción de hidrógeno con electrólisis de fuentes renovables (eólica, solar, hidráulica, etc.)
- Aplicación de hidrógeno en motores de combustión interna para transporte urbano
- Aplicación de hidrógeno en celdas de combustible para transporte urbano

A mediano plazo, implementa las siguientes tecnologías:

- Generación de energía distribuida
- Gasificación de carbón y biomasa
- Vehículos de emisión nula y almacenamiento a bordo.

Finalmente a largo plazo se espera:

- Sistemas de hidrógeno renovables
- Producción de hidrógeno foto-electroquímica y fotobiológica.

En algunos lugares de Europa y US la transición hacia la economía de hidrógeno, ha comenzado con excelentes resultados, aunque es solo el comienzo [13]. La presente investigación se ubica en la primera etapa de este plan, es decir, la producción de hidrógeno por medio de combustibles fósiles (en este caso gas natural) para producción de energía en celdas de combustibles.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Los sistemas de producción de hidrógeno para celdas de combustibles por medio de combustibles fósiles (entre ellos el reformado de Gas natural) poseen varios retos y desafíos para imponerse como forma de producción de hidrogeno para celda de combustible a nivel industrial. Uno de estos problemas es la concentración final del monóxido de carbono en el hidrógeno que entra a la celda, debido a que muchos tipos de celda, en especial las celdas de baja temperatura, no soportan altas concentraciones de monóxido de carbono porque es nocivo para el catalizador de la celda.

La mínima concentración monóxido de carbono para hidrógeno de uso en celdas de combustible es menor a 10 ppm. La conversión de monóxido de carbono es sensible a cambios de diversos factores que puede en algunos casos incrementar el costo de operación.

Generalmente el problema del monóxido de carbono viene concatenado a la producción de hidrógeno de la planta. Por esto es necesario saber qué efecto tiene la reducción de la concentración de monóxido de carbono en la producción de hidrógeno.

Las plantas de producción de hidrógeno poseen muy buenos análisis de estado estable, pero hay muy pocas referencia que analizan el modelo desde el punto de vista dinámico.

El poseer un modelo de la planta de producción de hidrógeno ofrece una perspectiva diferente del modelo ya que extiende los resultados en la variable tiempo.

1.3. OBJETIVOS GENERALES

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar, optimizar y controlar un modelo dinámico de una planta de producción de hidrógeno por medio del reformado de metano para suministro en celdas de combustibles.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar un modelo dinámico de un sistema de reformado de gas natural para celdas de combustible de membrana de intercambio protónico.
- Simular el modelo conjunto de reformado de gas natural y celdas de combustible para evaluar su desempeño en conversión y energía.
- Optimizar el sistema reformador-celda de combustible a través de un modelo experimental y ajustar sus parámetros por medio de optimización.
- Implementar un sistema de control avanzado en un sistema de producción de Hidrógeno a partir de reformado para suministro en celdas de combustible.

1.4. ESTADO DEL ARTE EN OPTIMIZACIÓN DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El tema de la optimización de las plantas de producción de hidrógeno a dado pie a diversas investigaciones en el campo tratado la optimización sobre todo a nivel de simulación.

Iniciando willem F. van weenen [14] discute los factores importante en los sistemas de producción de hidrógeno a través de reformado. Datos como la temperatura la presión enfriamiento de los reactores de reducción de monóxido son estudiados entre otros. Más adelante se incrementaron las investigaciones sobre reformado de metanol y su optimización en plantas de producción. Esta planta aunque maneja un nivel de energía menor a las plantas de reformado de metano, sin embargo posee muchas variables similares, que influye en gran medida sobre el comportamiento final de la planta.

Zhang, L.Q. y Jisuanji Yu Yingyong Huaxue 1999 [15] trabajaron en la optimización a nivel se simulación de un sistema de reformado de metanol. Esta muestra algunos datos importantes para la reacción de refinación del gas de síntesis.

Bhaskar, V., Gupta, S. K., & Ray, A. K. 2000 [16] primero establecen algunas pautas para la optimización multi-objetivo en plantas químicas. Sus avances se ven reflejado en dos trabajos posteriores que fueron enfocados a plantas de producción de hidrógeno de refinación de petróleo.

En 2000 y 2001, J. K. Rajesh, S. K. Gupta, G. P. Rangaiah y A. K. Ray, [17,18] desarrollaron un modelo en estado estable para una planta de producción hidrógeno de reformado de gas natural que incluye un sistema de separación por adsorción para

refinamiento de petróleo. Seguidamente, realizaron una optimización multivariable para la planta de producción de hidrógeno con ayuda de algoritmos genéticos. Sin embargo, debido a que la planta tenía como finalidad la refinación del petróleo algunos rangos no son convenientes para aplicaciones en celdas de combustible.

Sistemas de optimización similares se usaron en otras plantas de reformado autotérmico para aplicaciones en celdas de combustible de intercambio protónico. Atila Ersoza, Hayati Olguna, Sibel Ozdoganb [19] en 2006 publicaron un modelo simple de conversión de reformado autotérmico integrando a un sistema de celdas de combustible Desarrollado en HYSYS 3.1. El modelo, también en estado estable, manifiesta la ventaja de usara un software como HYSYS para análisis de plantas de producción. Adicionalmente se denota la importancia de la temperatura en sistema de refinación de oxidación preferencial y la relación O_2/CO como factores determinantes, para reducción del monóxido de carbono. Adicionalmente se hizo un análisis energético de la planta para medir su eficiencia energética. También se diseño un sistema de celdas de combustible que con cantidades pequeñas de metano produce una potencia eléctrica de 100 kW. Sin embargo, este sistema trabajó con reactores de conversión y equilibrio, es decir, no hubo reacciones cinéticas relacionadas. Además tampoco se evalúa su dinámica del sistema, ni mucho menos la posible evaluación de un sistema control.

1.5. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVESTIGACIÓN

Esta investigación se llevó a cabo un sistema teórico-computacional de una optimización de un modelo. Dados los objetivos se procedió a realizar los siguientes pasos:

Descritos en el capítulo 2 se hace una extensa revisión bibliográfica en revistas especializadas, artículos científicos, bases de datos, etc., donde se examinan detalles técnicos sobre este tipo de plantas de producción de hidrógeno, sus adelantos y limitaciones físicas. Así se realizó también las formas de obtener hidrógeno a través de distintos métodos en especial los que trabajan con gas natural.

Además, tomando en cuenta aspectos como la eficiencia para la elección de un sistema de producción de hidrógeno se hizo una revisión optimización de este tipo de plantas. Adicionalmente durante esta fase se recolectó la información necesaria acerca de avances teóricos y técnicos en celdas de combustible.

También se revisaron los procesos compuestos, es decir, sistemas de reformado de gas natural con un sistema de generación de energía a partir de celdas de combustible. Para complementar esta revisión, se explica tanto el método de optimización usado y la estrategia de control implementada sobre el modelo dinámico.

Seguidamente y desarrollado en el capítulo 3, se empieza la construcción del modelo de la planta de producción de hidrógeno a través del reformado de gas natural para celdas de combustible. Este sistema maneja las tasas de las reacciones con su cinética respectiva encontrada en la literatura. Con ayuda de los datos suministrados en la literatura se desarrolló un modelo no lineal del reformado de gas natural con generación de energía de celdas de combustible, utilizando los principios físicos, químicos y matemáticos (Balances de masas, balances de energía, etc.) que gobiernan ambos sistemas.

Dado los rangos que encontraron en la literatura se hizo necesario encontrar un software de diseño de equipos químicos, con paquetes de ecuaciones de fluidos cambio de fase y un rango amplio de temperaturas y presiones. Además este debe poseer facilidades para evaluar la dinámica del modelo y la implementación de sistemas de control industrial. Aspen HYSYS 2006 es un software de diseño de equipos químicos que comprende las características anteriores. Posee muchos paquetes de fluidos que además, a diferencia de muchos software de diseño de equipos químicos, posee fácil evaluación del modelo en dinámico y sistemas de control industriales tales como clásico como el PID o incluso controladores de avanzados como el DMC.

Para la simulación de la planta en estado estable se seleccionó un paquete de fluidos llamado Peng-Robinson Stryjek-Vera. Es una doble modificación de la ecuación de estado Peng Robinson, que extiende su aplicabilidad de sistemas no ideales. Se ha demostrado que reproduce las curvas de vapor de componentes puros y mezclas de formas más exacta que el método Peng-Robinson. También se ha extendido satisfactoriamente para manejar sistemas no ideales. Este paquete es adecuado dado el rango de temperaturas y presiones, con cambio de fase. Además se simuló todas las tasas de las reacciones con su compleja cinética, la mayoría en reactores tubulares que posee un sistema más real de modelación, facilidades en modelación y ofrecen una gran estabilidad. El resultado de la simulación se examina a través de graficas y tablas, los resultados del modelos en estado estable. Asimismo, esta comprende un análisis inicial de resultados para su posterior optimización. En este análisis se planteo también establecer algunas variables críticas de la planta para evaluar su desempeño en conversión.

En adición se construyó el modelo de la celda de combustible (en este caso una celda de intercambio protónico) para una carga establecida. La ecuaciones de la celda de combustible no está en el paquete de Aspen HYSYS 2006, este fue construido usando parte de los resultados de la simulación de la planta de producción de hidrógeno y suponiendo una eficiencia de conversión de la celda de combustible del 90%.

Pasado al Capítulo 4, que es la optimización de la planta en estado estable. Una vez terminado el modelo se procede a optimizar el mismo haciendo la selección primero factores que influyen sobre las variables de respuesta más importantes. Se analizaron diversos estados estables, dependiendo de las condiciones del sistema de producción de hidrógeno. Se revisaron de los distintos escenarios a través de un diseño de experimentos, para determinar el punto óptimo del reformado de gas natural. Posteriormente se examinó los resultados por medio de un análisis de varianza, que además provee los datos para hacer una optimización a través de un análisis de superficie de respuesta múltiple, estableciendo el punto óptimo.

Seguidamente, en el capítulo 5, se inició la simulación en dinámico de la planta de producción de hidrógeno. Se realizaron pruebas sobre el modelo en estado dinámico para esto se analizó cómo se desarrolla la dinámica de la planta frente a perturbaciones. Así también variables que se puede manipular para la implementación del sistema de control. Además se realizó una identificación del sistema con el fin de tener un mejor entendimiento del mismo.

Consecutivamente, se inició la Implementación del sistema de control MPC usando el modulo de controladores de Aspen HYSYS 2006. Sistema de control MPC son reconocidos en la industria por su gran facilidad en diseño y ventajas para sistema tales como, alto tiempo muerto, no-linealidades, sistemas de fase no-mínima, inestabilidad del sistema, entre otros. Todo esto permitiendo a esta estrategia ser más robusta y tener ventaja sobre los controladores tradicionales. Posteriormente, haciendo pruebas sobre la planta en lazo cerrado y evaluando su el desempeño del controlador DMC y se hizo una comparación con el PID clásico. Con la realización de pruebas en cambios de setpoint y perturbaciones se comprueba su desempeño con la integral de valor absoluto del error o IAE.

El capítulo 6 muestra las conclusiones de este trabajo y algunas recomendaciones sobre el modelo.

Finalmente, en el capítulo 7, se examinan las investigaciones futuras propuestas en esta investigación.

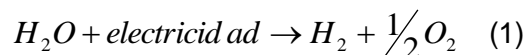
2. MARCO REFERENCIAL

El marco referencial puede ser clasificado como se presenta:

2.1. FORMAS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Existen diferentes maneras de producir hidrógeno de alta pureza entre las que se pueden destacar la electrólisis, producción a través de microorganismos, el reformado de combustibles fósiles y alcoholes, etc. El hidrógeno es normalmente utilizado en una gran variedad de aplicaciones, tales como materia prima para el funcionamiento de las celdas de combustible. Pero también es utilizado en la producción de metanol, amoníaco, refinación en plantas petroquímicas, etc. Actualmente, 48% del hidrógeno se produce a partir de gas natural, 30% a partir del petróleo (mayormente consumido en refinerías), 18% a partir de carbón y 4% por Electrólisis de agua [20]. Entre los diferentes métodos de obtención de hidrógeno se mencionan a continuación.

Uno de los métodos que ha tomado importancia en cuanto investigaciones es el método de electrólisis del agua. Mediante este método, los componentes de la molécula del agua (H_2O), hidrógeno y oxígeno, son disociados mediante el paso de la corriente eléctrica a través del agua.



El oxígeno es recogido en el ánodo el hidrógeno en el cátodo. El proceso produce un hidrógeno de alta pureza el cual es utilizado en la industria electrónica, farmacéutica o

alimenticia. La energía total que se necesita para la electrólisis del agua aumenta lentamente con la temperatura, mientras que la energía eléctrica requerida disminuye. La electrólisis a altas temperaturas es posible cuando se dispone de una cantidad alta de calor, procedente de otro proceso. Existen tres importantes métodos de electrólisis:

Electrólisis alcalina: La electrólisis utiliza una disolución alcalina de KOH como un electrolito que circula por la celda electrolítica. Se utiliza para aplicaciones estáticas y se puede operar a unos 25 bares. Es una tecnología viable con muchas aplicaciones industriales.

Los electrolizadores PEM (o membrana polimérica): requieren un electrolito no líquido, lo cual simplifica el diseño significativamente. El electrolito es una membrana polimérica ácida. Estos electrolizadores pueden trabajar a varias decenas de bares y se pueden utilizar en aplicaciones estáticas y móviles. El inconveniente de este sistema es limitado tiempo de vida de las membranas y sus principales ventajas son su mayor seguridad, un diseño más compacto y operar a presiones y temperaturas mayores. Esta tecnología está todavía en desarrollo.

Electrólisis de alta temperatura: Está basado en la tecnología de celdas de combustible de altas temperaturas. La electricidad requerida para romper al agua a 1000°C es menor que la necesaria para electrólisis a 100°C. Esto significa que los electrolizadores a altas temperaturas pueden operar a una mayor eficiencia que los electrolizadores ordinarios. A estas temperaturas las reacciones de electrodo son más reversibles y la reacción de la celda de combustible se revierte más fácilmente a la reacción de electrólisis.

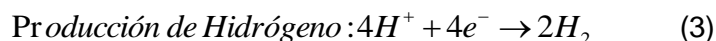
Adicionalmente, con desarrollo de los materiales y de los sistemas fotoeléctricos actuales es posible producir también hidrógeno a través de una electrólisis por radiación solar directa o también llamado fotoelectrólisis. Los sistemas fotovoltaicos unidos a electrolizadores están comercialmente disponibles. Los sistemas ofrecen una mayor flexibilidad, produciendo energía desde las celdas fotovoltaicas e hidrógeno desde el electrolizador. La fotoelectrólisis directa representa una alternativa avanzada a la anterior, uniendo los dos sistemas en un único aparato.

Los esfuerzos fundamentales y aplicados de la investigación y desarrollo en lo referente a la ciencia e ingeniería de los materiales y a la ingeniería de sistemas para las celdas foto-electroquímicas se están emprendiendo por todo el mundo. Se están estudiando cuatro áreas importantes del concepto de celdas foto-electroquímicas, sistemas tándem two-photon, sistemas monolíticos de la multi-ensambladura, sistemas redox dual-bed, y los sistemas one-pot two-step. Mientras que los primeros dos conceptos emplean los dispositivos de películas finas de cristal sumergidos en agua, los últimos dos conceptos se basan en el uso de los catalizadores fotosensibles del polvo suspendidos en agua.

Para avanzar en el progreso de las celdas foto-electroquímicas es necesario un progreso en la ciencia e ingeniería de los materiales. Es muy importante mejorar los materiales de los fotoelectrodos para mejorar la eficiencia y resistencia a la corrosión. Hay una necesidad fundamental de avanzar con los materiales semiconductores dopados

Por otra lado, en la actualidad se han presentado muchos avances sistema biotecnológico en la producción hidrógeno a través de microorganismos como las microalgas. La

producción fotobiológica está dentro de las tecnologías de alta expectativa está actualmente en periodo de investigación y desarrollo, obteniéndose eficiencias de conversión estimadas en valor cercano al 24%. El método se basa en la capacidad que tienen las cianobacterias y las algas verdes para producir hidrógeno, utilizando únicamente luz solar, agua e hidrogenasa como una enzima que cataliza la producción de hidrógeno. Se ha logrado identificar más de 400 variedades de plantas primitivas candidatas para producir hidrógeno.



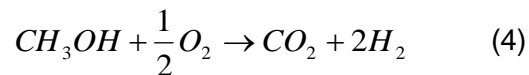
Otra manera biológica de producir hidrógeno es usar residuos biológicos o biomasa obtenida de distintas fuentes. Si se utiliza la biomasa como fuente de obtención de hidrógeno, hay dos formas de producirla: por gasificación de la biomasa y por pirólisis.

- *Gasificación de biomasa:* la biomasa es sometida a un proceso de combustión incompleta entre 700 y 1200°C. para obtener una mezcla de gases compuesto por monóxido de carbono y metano. Después y usando procesos de refinación y separación avanzados se obtiene el hidrógeno. El producto que resulta es un gas combustible compuesto por monóxido de carbono, hidrógeno y metano.
- *Pirólisis:* consiste en un proceso en el cual la biomasa es sometida a un proceso de combustión incompleta en ausencia de oxígeno a unos 500°C. Los productos

de este proceso son carbón vegetal y gases (mezcla de monóxido y dióxido de carbono), hidrógeno e hidrocarburos ligeros.

Por otra parte, Una forma de producir hidrógeno es a través de los alcoholes, como el metanol y el etanol. En la producción de hidrógeno a partir de metanol existen tres vías catalíticas por las cuales se puede obtener hidrógeno, dependiendo del componente de reforma sea el oxígeno o el vapor de agua. El hidrógeno puede obtenerse por tres vías catalíticas diferentes:

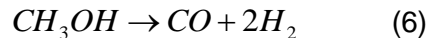
Oxidación parcial con oxígeno o aire:



Reformado con vapor de agua:

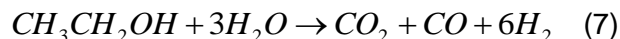


Descomposición



Dentro de las ventajas del uso de metanol para producción de hidrógeno están la baja cantidad de energía necesaria para operar el sistema debido a que el reformado se presenta en un rango entre 200 a 300 C y además se produce una baja concentración de monóxido de carbono en el hidrógeno. Sin embargo la producción no es tan alta y posee problemas de tipo técnico debido a que esta aun en la fase de investigación es decir a

escala laboratorio. También sucede algo muy similar con sistemas de producción de hidrógeno a partir de etanol. se produce la siguiente reacción:



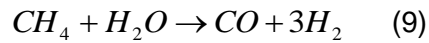
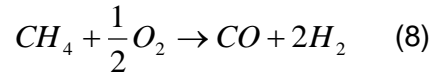
El etanol, a diferencia del metanol, produce muchos más monóxido de carbono y presenta temperaturas más altas de operación (cercana a los 400C). En esta reacción se produce un agente contaminante para la membrana de intercambio de protónico de la celda de combustible.

2.2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE GAS NATURAL.

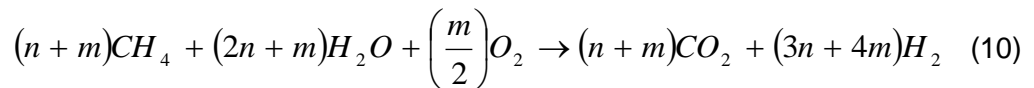
Existen dos métodos potenciales para la producción de hidrógeno por medio de gas natural: son el reformado por vapor de agua y oxidación parcial de gas natural. Para esto el gas natural es sometido a una desulfuración, ya que tiene proporciones significativas de sulfuro (se usa como edulcorante) que producen H_2S el cual aun en pequeñas proporciones (cercanas a 50 ppm) es muy dañino para Celda de combustible, debido a que disminuye su funcionamiento en cuestión de horas. Existen tres formas principales de producción de hidrógeno a través de gas natural son:

- *Oxidación parcial de combustibles fósiles.* En este proceso se obtiene una mezcla de hidrógeno que posteriormente se purifica. Con el fin de que la gasificación

continúe sin necesidad de aporte de energía, las cantidades de oxígeno y vapor de agua son controladas.



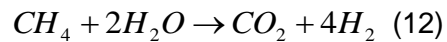
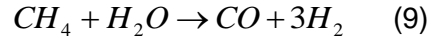
- *Reformado autotérmico:* Es un método que combina el proceso de oxidación parcial y el reformado con vapor. En este método el calor producido por la reacción exotérmica de la oxidación parcial, se proporciona a la reacción endotérmica del reformado con vapor. Se denomina reformado auto-térmico, Ya que la reacción no requiere de ninguna fuente de calor externa. Dado la razón del numero de las moles CH_4 del Reformado con vapor y de la oxidación parcial por n:m, la reacción del reformado auto-térmico está dada por



- *Reformado con vapor:* Con este método a partir de hidrocarburos, fundamentalmente del gas natural, se obtiene el hidrógeno. El principal componente del gas natural es metano (CH_4) y en la reacción se separa el carbono de los hidrógenos (dos moles obtenidas del metano y una obtenida por el agua). Este proceso se divide en dos fases:

En la primera etapa, el gas natural se convierte en dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno. En la segunda etapa, se da la producción de hidrógeno adicional y dióxido de carbono a partir del monóxido de carbono producido durante la fase inicial. El monóxido de carbono es tratado con una corriente de vapor a alta temperatura produciéndose hidrógeno y dióxido de carbono.

Esta reacción es endotérmica por lo cual se necesita gran cantidad de energía para activar la reacción. Generalmente el reformado con vapor opera en un rango de temperatura de entre 750°C a 850°C [21] con catalizadores de partículas de níquel dispersadas en alúmina. Las reacciones químicas producidas durante el proceso son:



Estos dos métodos producen CO como resultado de las reacciones, el cual en ciertas concentraciones envenena los catalizadores de la celda de combustible [22]. Es por esto que es muy importante la regulación de CO a la salida de los productos del reformador.

Tabla 1. Beneficios y desafíos de Reformado con vapor, Reformado Autotérmico u Oxidación parcial [23]

Tecnología	Reformado con vapor	Reformado Autotérmico u Oxidación parcial
Beneficios	Alta eficiencia. Emisiones. Costos para unidades de mayor escala.	Pequeño tamaño. Costos para unidades de menor escala. Sistema simple.
Desafíos	Sistema complejo. Sensible a las propiedades del gas natural.	Baja eficiencia. Purificación del H ₂ . Emisiones.

En la tabla 1 se puede observar una comparación de los métodos más importantes de producción de hidrógeno y muestra las ventajas y sus retos tecnológicos por resolver. Vemos que Reformado con vapor de agua tiene una mayor eficiencia, menores emisiones (dependiendo del tipo de sistema que purifica el hidrógeno) y costo moderados para usos industriales. Dada las cualidades de este estudio se enfocará en el sistema de reformado con vapor de agua, por que posee muchas de las características más apropiadas para aplicar una infraestructura de uso domestico parecida a la del gas natural. Finalmente se analizará pre-tratamientos del gas natural y se examinará con más detalle las reacciones

con las que funciona tanto el sistema de reformado, como los mecanismos de purificación utilizados.

2.3. PRETRATAMIENTO DEL GAS NATURAL

En un primero momento es preciso analizar algunos pre-procesos. El gas natural comercial tiene aditivos odorizantes que contienen azufre dentro de sus componentes, tales como el mercaptano, que deben ser separados de los gases que entran al reformador, porque son veneno para los catalizadores, es decir degradan de forma muy rápida el catalizador, dado que se produce H_2S .

El pre-proceso llamado desulfuración (más específicamente hidrodeshulfuración) libera al gas natural del azufre por medio del hidrógeno y zinc. En la fase inicial reacciona el componente odorizante con el hidrógeno para producir H_2S . Este proceso también es conocido como hidrogenación, y ofrece dentro de sus productos uno o más componentes orgánicos y H_2S . En una segunda etapa, conocida como adsorción, el H_2S reacciona con el ZnO u óxido de zinc para producir ZnS (sulfuro de zinc) más agua.

El ZnS es sólido por tanto se precipita y no necesita un proceso de separación posterior. Todo este proceso necesita una temperatura de unos 300 a 400 C., un vez concluido este, el combustible tiene una mínima cantidad de H_2S (debe ser menor de 0.1 ppm) [24], por tanto el combustible queda listo para el reformado. En este caso estos datos del pre-proceso nos ofrecen las condiciones de temperatura y presión [25], que serian las entradas al modelo.

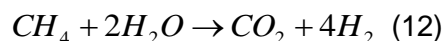
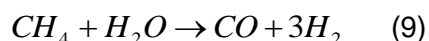
Por otro parte, existe una nueva perspectiva para reducir el azufre en los combustibles fósiles, la cual es la adsorción selectiva. En este proceso, los combustibles fósiles se ponen en contacto con adsorbente sólido que adsorbe selectivamente los compuestos que contienen azufre sobre parafina, olefínica y los hidrocarburos aromáticos. La eliminación de azufre por adsorción se ha incorporado en sistemas de procesamiento de combustible en celdas de combustible aplicaciones. Pruebas en el Fuel Cell Energy (FCE) con combustible de gas natural que contiene 2-12 ppm S, han demostrado la capacidad de conseguir un valor menor a 0,1 ppm nivel S por adsorción [26]. Engelhard (sede en Nueva Jersey especialista en catalizadores) ha desarrollado también adsorbentes que operan a temperatura ambiente para la eliminación de orgánicos e inorgánicos de azufre a partir de gas natural y GLP para uso en celdas de combustible solicitud [27].

Una de las ventajas de la desulfurización de los combustibles mediante la adsorción sobre hidrodesulfuración es la baja temperatura a la que opera. Otra ventaja que posee es que mientras que el hidrógeno es abundante en las refinerías para su uso en el proceso de hidrodesulfuración, este es un precioso reactante para la generación de energía en aplicaciones de celdas de combustible. Además, el reciclado del hidrógeno que sale del reformador regresa a la etapa de pre-reformado, la unidad hidrodesulfuración, lo que añade complejidad al sistema de procesamiento de combustible.

2.4. CINÉTICA DE LAS REACCIÓN DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El reformado en hidrocarburos para la producción de hidrógeno ha sido estudiado por varias décadas, para aplicaciones en diferentes industrias como la síntesis del amoníaco, síntesis del metanol y para sustituir en parte de las aplicaciones al gas natural. En lugares donde abunda el gas natural, como en el caso de Colombia, es de gran importancia el proceso de reformado por vapor del metano.

BASF fue la pionera en investigar acerca de esta tecnología de reformado de metano [28], a ello le siguieron una gran cantidad de artículos, los cuales en su mayoría hacen referencia a la cinética de la reacción presentada por Xu y Froment [29]. Esta cinética se hace con base en las tres reacciones, que más predomina en el reformado del metano con vapor de agua y las cuales son:



Xu y Froment desarrollaron una expresión general tipo Langmuir-Hinshelwood, en compañía de la WGSR (water gas shift reaction por sus siglas en inglés) y está en función de las presiones parciales, la temperatura y la constante de equilibrio. En general un

reformador usa un catalizador empacado de Ni/MgAl₂O₄. Las ecuaciones de Xu-Froment son:

$$r_I = \frac{\frac{k_I}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_1} \right)}{DEN^2} \quad (13)$$

$$r_{II} = \frac{\frac{k_{II}}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_2} \right)}{DEN^2} \quad (14)$$

$$r_{III} = \frac{\frac{k_{III}}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO} P_{H_2}^4}{K_3} \right)}{DEN^2} \quad (15)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (16)$$

Para bajar la producción de carbono (lo cual deteriora el catalizador) se usa un exceso de vapor. El rango de la relación vapor-carbono (S/C) generalmente usado en industrias es 2 a 5 [30]. Estas reacciones generalmente tienen presiones de operación altas entre 10 a 30 bares.

Seguidamente el gas de síntesis pasa al reactor Water Gas Shift Reaction donde se reduce monóxido de carbono debido a que uno de los resultados de la cinética de la reacción del reformado de metano con vapor con la WGSR es una alta producción de monóxido de carbono CO, ya que en el rango de 700 a 1000°C, esta reacción se invierte.

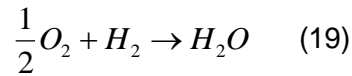
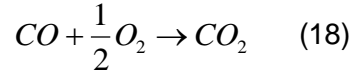
Para aplicaciones en celdas de combustible el hidrógeno debe contener una cantidad menor a 10 ppm [31], para no envenenar el catalizador. Es por esto que el gas que resulta del reformador se somete un proceso de purificación para reducir la cantidad de CO en el gas de proceso. Para esto se reduce la temperatura del gas hasta uno 400 °C donde la WGSR convierte el monóxido de carbono en dióxido de carbono y en el proceso se produce hidrógeno. Algunos autores sugieren que el proceso debe ser dividido en dos parte un de alta temperatura (de 400 C a 300 C) y otra a baja temperatura (de 300 C a 200 C). La cinética de la reacción cambia un poco como se ven en la ecuación (16) siguiente propuesta por Choi y Stenger [32]

$$r_{II'} = k_{II'} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{2'}} \right) \quad (17)$$

Choi y Stenger realizaron una completa revisión de los distintos tipos de cinéticas con sus respectivas restricciones. Propone una tasa que depende de la constante de Arrhenius las presiones parciales y la constante de equilibrio.

En consecuencia el monóxido de carbono es reducido en la WGSR hasta llegar a un rango entre 0.5% a 3% de CO. Es claro que con este proceso no llegamos a las 10 ppm que es el límite para la alimentación de una celda. Es por esta razón que se realiza una segunda fase de reducción de monóxido de carbono. Esta fase también es conocida como oxidación preferencial en la cual se agrega oxígeno a la mezcla de gases de salida

del la WGSR y pasa por un segundo post-proceso. En él se produce 3 reacciones como siguen:



Todas las reacciones son altamente exotérmicas. La temperatura optima esta en un rango que va desde 150 a 300 °C. Las reacciones mostradas en la ecuaciones (18) y (10) manejan una tasa de formaciones muy pequeñas, pero igual reduce la cantidad de hidrógeno y aumenta la cantidad de monóxido ya que la reacción dada por la ecuación 10 se produce de manera inversa. Sin embargo la reacción (17) posee mayor velocidad de formación lo que permite reducir el monóxido de carbono a los niveles deseados. Las ecuaciones de la cinética de la reacción que propone Choi y Stenger [33] son:

$$r_{IV} = k_{IV} P_{O_2}^{0.5} P_{CO}^{-0.1} \quad (20)$$

$$r_V = k_V P_{O_2}^{0.5} \quad (21)$$

$$r_{II''} = k_{II''} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{2''}} \right) \quad (22)$$

A la salida de este proceso se obtiene aproximadamente un 70% a 75% de hidrógeno 23% a 28% en CO₂ y el resto es metano sin reaccionar.

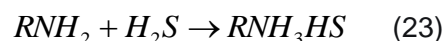
2.5. SEPARACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO CO₂.

Existen diversos tipos de separación que se pueden implementar para separar el dióxido de carbono del gas de síntesis, ya que es un gas ácido y puede retirarse por medio de absorción o adsorción. El método de absorción por aminas ofrece una limpieza alta del gas de síntesis. Sin embargo este sistema no es suficiente para alcanzar la meta de reducción de dióxido de carbono.

Tratamiento con aminas de gas se refiere a un grupo de procesos que utilizan acuosa soluciones de las diversas aminas para eliminar el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el carbono (CO₂) de los gases. Se trata de un proceso común utilizado refinerías de petróleo, plantas petroquímicas, plantas de procesamiento de gas natural y otras industrias.

El proceso es también conocido como la eliminación de gases ácidos y edulcoración de gas. Procesos dentro de las refinerías de petróleo o gas natural, plantas de procesamiento que eliminan el sulfuro de hidrógeno y/o mercaptanos llamados también edulcorantes como resultado de los procesos, porque en los productos que ya no tienen el ácido, malos olores de mercaptanos y sulfuro de hidrógeno. Hay muchas diferentes aminas utilizadas en el tratamiento de gas: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Metildietanolamina (MDEA), Diisopropilamine (DIPA), Diglicolamine (DGA).

Que contengan gases H_2S o ambos de H_2S y el CO_2 se conoce comúnmente en las industrias de procesamiento de hidrocarburos como gases ácido o gases agrios. La química que participan en el tratamiento de amina de esos gases varía un poco con las aminas que se utilice. Para una de las más comunes las aminas, metanolamine (MEA) denominado RNH_2 , la química puede ser simplemente expresado como:



Un típico proceso de tratamiento de gas con aminas se muestra en la figura 1 incluye una unidad de absorción y un regenerador de la unidad así como el equipo accesorio.

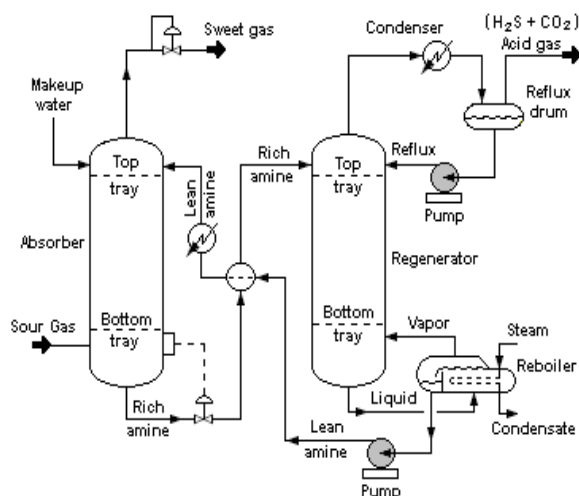


Figura 1. Esquema de separación por absorción de amidas

En el absorbedor, la solución de amina en flujo descendente absorbe H_2S y CO_2 de la línea de flujo ascendente de gas para producir un flujo de gas endulzado (es decir, un gas libre de H_2S y CO_2) como un producto y una solución de amina rica en el ácido absorbe

los gases. A continuación la salida de amina rica (es decir amina con gases ácidos), se recicla para su reutilización en el regenerador (una columna de destilación con un regenerador agitado) para producir las aminas pobres, que luego es enviada de regreso al absorbedor.

En cuanto a los sistemas por adsorción, uno de los métodos más usados para la refinación de hidrógeno en celdas de combustible es la adsorción de presión de oscilación o PSA (Pressure Swing Adsorption). El PSA se caracteriza por la alta eficiencia de separación y el bajo costo inicial del método, lo que la convierte en una de las tecnologías como la mayor expectativa en lo que se refiere a la refinación del hidrógeno.

El proceso consiste en un tanque del generador es alimentado con gas de síntesis a alta presión, el cual atraviesa el tamiz de zeolita que retiene el agente contaminante, en este caso dióxido de carbono. El hidrógeno filtrado es enviado a la tubería o a un tanque de almacenamiento. Justo antes que el primer tanque quede completamente saturado con una alta concentración de dióxido de carbono, el gas de síntesis es redirigido al segundo tanque donde se repite el proceso anterior. En esta etapa ocurre un proceso de igualación de presiones el cual incrementa la eficiencia del proceso. Luego, el primer tanque es ventilado a la atmósfera liberando o almacenado para su posterior uso, purificando el tanque del contaminante retenido en la zeolita. Para completar la regeneración del primer tanque, una pequeña cantidad del hidrógeno procesado es utilizada para purgar el tanque. Este proceso se completa una y otra vez hasta que la demanda de hidrógeno sea satisfecha. El esquema del proceso se puede observar en la figura 2

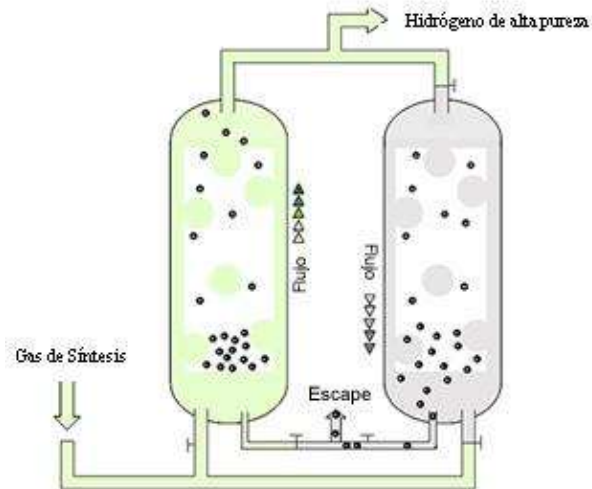


Figura 2. Esquema de separación de adsorción de presión de oscilación PSA

El método PSA no solo separa el CO_2 sino que también confina gases nocivos para la celda como lo son el CO y H_2S , hasta es capaz de capturar el metano y otros gases pesados, sobrante de la reacción [34]. Con estos procesos se obtienen valores de concentración de hidrógeno cercanos a 99.999%.

2.6. CELDAS DE COMBUSTIBLES

Una celda de combustible se define como un dispositivo electroquímico que permite la conversión de energía de una reacción química en energía eléctrica, para que se lleve a cabo esta reacción el oxidante y el combustible deben ser suministrados desde fuera de la celda, con el fin de garantizar el reabastecimiento de los reactantes y por consiguiente la producción de energía.

Una celda de combustible consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible (comúnmente hidrógeno, amoníaco o hidracina, entre otros) [35] y un cátodo en el que se introduce un oxidante (normalmente aire u oxígeno). Los dos electrodos de una celda de combustible están separados por un electrodo iónico conductor.

Existen varios tipos de celdas de combustibles, dependiendo del electrolito empleado, de acuerdo a este se producirán diferentes reacciones químicas en el interior de la celda, así como diferentes agentes catalíticos, rangos de temperatura, combustible requerido y otros factores [36], sin embargo toda reacción depende de la presencia de hidrógeno y oxígeno. En el caso más sencillo, la reacción que se aprovecha es la de formación de H_2O a partir de H_2 (g) y O_2 (g). Durante la última década se ha investigado y ahondado en diferentes tipos de celdas, a continuación se mencionan algunas de las celdas más comunes con las que se está trabajando actualmente.

- *Celda de membrana polimérica (PEMFC)*: El electrolito en estas celdas es de una membrana de intercambio iónico la cual es un excelente conductor de protones. Son pequeñas y ligeras además de tener una alta densidad energética, cercana 2 Kw/L. Se usa platino como catalizador de la reacción del hidrógeno y el oxígeno, y producen vapor de agua. Las temperaturas a las que trabajan estas celdas de combustible son bajas, oscilan entre 40C y 80C lo que hace que no requiera de tiempos de calentamiento y un rápido arranque, lo cual es una ventaja en cuanto a los componentes del equipo porque no se desgasta e incrementa la vida útil de este. Sin embargo el platino es afectado en gran medida por la contaminación de

CO, esto encarece la celda por el costo tan elevado que tiene el platino. Es por esto que generalmente son necesarios sistemas de purificación en los generadores de hidrógeno [37].

- *Celda de combustible alcalina (AFC)*: El electrolito está concentrado en un 85% en peso de KOH y esta opera a altas temperaturas (250 C), o menos concentrado en un 35% a 50% en peso de KOH para más bajas temperatura (<120 C) de operación. El electrolito es retenido en una matriz (usualmente de asbesto), y una amplia gama de electro-catalizadores son usados (Ni, Ag, óxidos metálicos, y otros metales nobles). Tienen un excelente rendimiento en hidrógeno y oxígeno comparados con las demás. Sin embargo el electrolito es muy sensible al CO₂, que generalmente hace parte de los productos de las reacciones que producen hidrógeno.
- *Celda de combustible de ácido fosforico (APFC)*: Ácido fosfórico al 100% es usado como electrolito en la celda, que generalmente opera entre 150 C y 220 C. A temperaturas inferiores el ácido fosfórico es un pobre conductor iónico, y el CO afecta el platino, que sirve como catalizador en la reacción. Algunas de las aplicaciones de estas celdas son para equipos portátiles [38].
- *Celda de combustible metanol directo (MDFC)*: es esta celda se usa el mismo electrolito polimérico poroso de las celdas de membrana de intercambio protónico, pero la gran ventaja es que usa un combustible líquido, metanol (CH₃OH), en lugar de combustible gaseoso, como el hidrógeno. Los combustibles líquidos son

mucho más convenientes para aplicaciones portables, como motores para vehículos y también en pequeña escala en sistemas de almacenamiento portátil como celulares computadores portátiles, etc. Trabaja a una temperaturas similares las celdas de membrana, de 40-80°C. también es afecto en gran medida por presencia de monóxido de carbono, por que usa los electrodos de platino en sus componentes principales [39].

- *Celda de Combustible de óxido sólido (SOFC):* El electrolito en esta celda de combustible es un sólido, no poroso de óxido metálico, por lo general $Y_2O_3-ZrO_2$ estabilizado. La celda opera a 600-1000°C en los casos de conducción iónica se lleva a cabo por los iones de oxígeno. Normalmente, el ánodo es Co- ZrO_2 o Ni- ZrO_2 cermet, y el cátodo es $LaMnO_3$ dopados. Al principio, por la limitación de la conductividad de los electrolitos sólidos de las celdas era necesario una temperatura de operación cercana a 1000°C. Sin embargo más recientemente con celdas más delgadas, mejoras en electrolitos y cátodos, se ha hecho una gran reducción en la temperatura de operación llevando a las celdas a un rango de 650-850°C. Algunas investigaciones están tratando de que las SOFC funcionen temperaturas aún más bajas [40-41].
- *Celda de carbonato fundido:* El electrolito usado es una combinación de carbonatos alcalinos, los cuales están contenidos en una matriz cerámica de $LiAlO_2$. La celda opera desde 600 a 700 °C, donde los carbonatos alcalinos son de gran conductividad.

De todas las celdas de combustibles con posee mayor expectativa son las que posee temperatura de operación más bajas, como las PEM. También tiene una amplia bibliografía en cuanto su Modelamiento [42]. La clave de esta reacción es la membrana polimérica la que posee características únicas, debido que es impermeable a los gases pero transporta en a través de ella los protones.

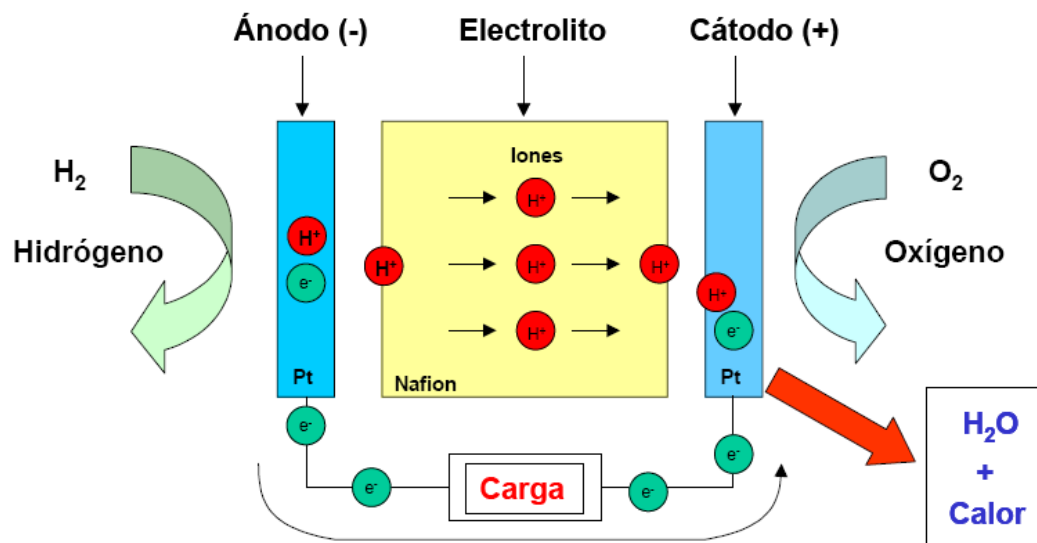
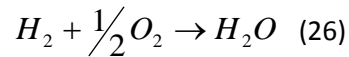
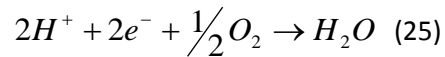
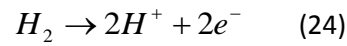


Figura 3. Esquema de una celda de combustible.

La membrana, que actúa como el electrolito, se aprieta entre dos porosos y conductores electrodos. Estos Los electrodos son normalmente de papel de fibra de carbono. En la interfaz entre electrodo y la porosidad de la membrana de polímero hay una capa con partículas de catalizador, normalmente platino, soportado en carbono. En la figura 3 se observa el esquema de una celda de combustible de intercambio de membrana de protónico.

El lado negativo de hidrógeno y se denomina ánodo, mientras que el lado de oxígeno la pila de combustible es positivo y se denomina cátodo. En las reacciones electroquímicas pilas de combustible simultáneamente a ambos lados de la membrana el ánodo y el cátodo. La base de pilas de combustible son las reacciones:



La cantidad máxima de energía eléctrica en una celda de combustible corresponde de energía libre Gibbs, ΔG , de la reacción expuesta arriba:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (27)$$

El potencial teórico de la celda es:

$$E_{rev} = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (28)$$

Dado que ΔG , n y F se conoce, el teórico potencial de hidrógeno/oxígeno de celdas de combustible también puede calcularse como:

$$E_{rev} = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237340}{2 \cdot 96485} \frac{J \cdot mol^{-1}}{A \cdot s \cdot mol^{-1}} = 1.23V \quad (29)$$

Es decir a 25 C y a presión atmosférica el potencial de una celda de combustible es 1.23V. Suponiendo que toda la energía libre de Gibbs se puede convertir en energía eléctrica, la eficiencia máxima (teórica) de una pila de combustible es una relación entre la energía libre de Gibbs y el hidrógeno mayor valor calórico, ΔH :

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34}{286.20} = 83\% \quad (30)$$

Potenciales reales de las celdas son siempre más pequeños que la teórica debido a las irreversibles pérdidas. Pérdidas de voltaje en un operativo de células de combustible son causadas por varios factores tales como:

- De la cinética de reacciones electroquímicas (polarización de activación)
- resistencia eléctrica y iónica Interna
- Dificultades para obtener los reactivos a los sitios de reacción (las limitaciones de transporte de masa)
- Corrientes Internas (Parasitas)
- Cruce de reactivos.

Cada una representa un potencial de pérdidas en las ecuaciones del potencial total de celda, como se muestra a continuación.

$$V_{celda} = E_{rev} - E_{act} - E_{ohm} - E_{trans} - E_{conv} \quad (22)$$

Todas las pérdidas de potencial son función de la densidad de corriente por lo que la ecuación 22 puede ser escrita como sigue:

$$V_{celda} = E_{rev} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - i\Omega \quad (25)$$

Donde la densidad de corriente i puede expresarse a través de la ecuación de Butler-Volmer como sigue:

$$i_0 = i_0^{ref} a_c L_c \left(\frac{P_r}{P_r^{ref}} \right) \exp\left[-\frac{E_c}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad (26)$$

Los valores de la ecuación (anterior) i_0 , a_c y L_c son características que dependen de cada unidad de celda independiente. Estas ecuaciones representan cuales son las pérdidas asociadas a la caída de voltaje de la celda de combustible con respecto a la densidad de corriente, es decir unidad de corriente por área de activación de la celda. En la figura 4, conocida también como curva de polarización, se muestra las distintas caídas de voltaje y su fenómeno de perdida asociado. Nótese que el área bajo la curva es la potencia por unidad de área. El área que hay entre la tensión reversible y la curva son las perdidas por calor.

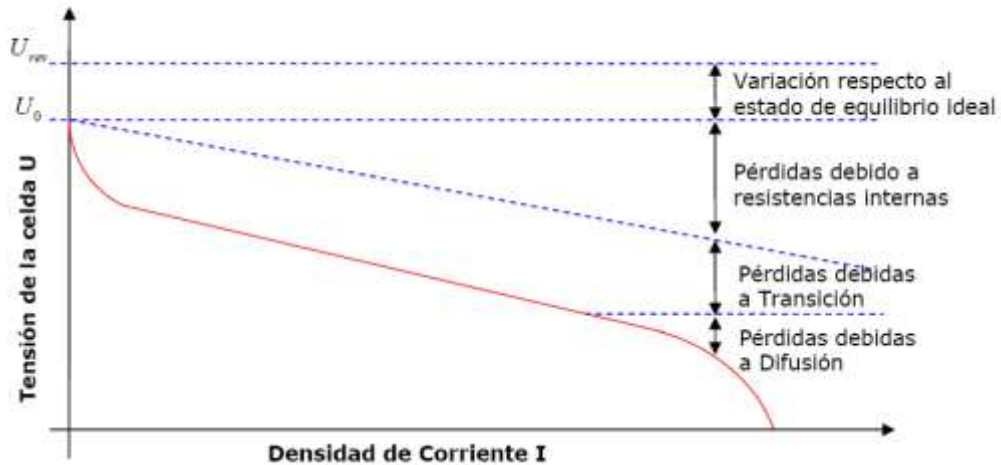


Figura 4. Curva de Polarización

Por otra parte los procesadores de combustible para la celda, de alta importancia para esta, se modelan generalmente de manera separada. Sin embargo existen diversos tipos de modelos en la literatura y distintas formas de resolver el problema del procesado del combustible con generación de energía. Una de ellos son las celdas de combustible de óxido sólido, que poseen la cualidad de procesar (reformar) combustibles fósiles y alcoholes, en la misma reacción electroquímica de la celda y generar energía eléctrica de alta eficiencia. Gran cantidad de estudios se refieren a este tipo como reformado directo [43]. Aunque estas celdas requieren aún un largo estudio ya que funcionan temperaturas cercanas a los 1000 C y el reformado directo produce agua, CO y CO₂ dentro de los gases de escape.

En cuanto a sistemas completos de producción de hidrógeno y generación de energía a través de celdas de combustible, existen diversos estudios en estado estable con valores importantes necesarios para la construcción del modelo en Aspen HYSYS. Muchos de

estos apuntan hacia la producción de hidrógeno a partir de reformado auto-térmico con catalizadores [44-46] especiales que incrementan la eficiencia del proceso de conversión. Sin embargo siempre se expone el problema de una producción de la purificación del hidrógeno como un desafío ya que produce mayor cantidad de CO.

El reformado con vapor tiene una alta aceptación [47], sobre todo cuando es con gas natural o metano, ya que es un proceso eficiente y con una producción de hidrógeno que puede alcanzar una alta pureza. Existen diversos trabajos con sistemas de generación y cogeneración, asociados a proceso de producción de hidrógeno enfocados a transporte, sistemas residenciales e industriales [48].

El presente documento está enfocado hacia el proceso de reformado de gas natural más una serie de pasos que de purificación como lo son la WGSR, la oxidación preferencial del monóxido de carbono o CO y el secuestro de dióxido de carbono CO₂. Últimamente se ha enfocado el estudio de sistemas de producción de hidrógeno con generación de energía por las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, que son atractivas para habientes residenciales y de transporte, dado las bajas temperaturas y altas eficiencias que alcanzan.

3. DISEÑO Y MODELAMIENTO DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN ESTADO ESTABLE

Como se mencionó anteriormente el software utilizado en esta investigación fue Aspen HYSYS 2006. Este software provee paquetes de materiales, ecuaciones y equipos más comunes para el diseño de plantas petroquímicas y químicas. En el caso del proceso de reformado de gas natural es ideal usar este tipo de software ya que el paquete de materiales de Aspen HYSYS y tiene todas las propiedades de los gases usados. De éstas, la de Peng-Robinson es la que presenta un intervalo mayor de aplicación y una mayor variedad de sistemas a los que es aplicable. Aunque las formas de estas ecuaciones son comunes a otros simuladores comerciales, han sido mejoradas significativamente por Hyprotech para extender su intervalo de aplicabilidad. Una de estas extensiones Peng-Robinson que ofrece Stryjek-Vera (o PRSV), que para los pseudocomponentes generados para representar las fracciones de petróleo, Aspen HYSYS regresiona automáticamente este término para cada pseudocomponente frente a las curvas de presión de vapor de Lee-Kesler.

3.1. MODELAMIENTO DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN ESTADO ESTABLE

En la figura 3 se muestra el sistema en el ambiente de simulación de HYSYS. Para el proceso, los reactores simulados fueron de tipo tubular de lecho empacado ampliamente usados en la literatura [49].

La figura 5 está dividida en 6 secciones que marcan los equipos de uso principal en la planta. En la sección I contiene el reactor reformador de gas natural, convierte la mayor parte del hidrógeno procesado en la planta. También contiene un sistema de intercambio de calor que recupera parte del calor convirtiendo gran parte del agua en vapor con los gases salen del reformador. La sección II contiene los reactores de la WGSR tanto de alta como de baja temperatura. Es sistemas de dos reactores exotérmico también contiene un sistema de enfriamiento debido a que se necesita una menor temperatura para la operación correcta de la reacción.

Seguidamente en la sección III contiene el sistema de recirculación y purga de agua. Sistemas como bombas, calentadores y otros equipos auxiliares se pueden encontrar esta sección. La sección IV contiene el reactor de oxidación preferencial y la entrada de oxígeno. La relación del oxígeno/monóxido de carbono fue controlada por medio un mediante la herramienta de ajuste de HYSYS.

Más adelante en la sección V contiene el sistema de separación de la planta vapor y gases. En esta sección se para el vapor es condensado y enviado a la corriente de recirculación, por medio de un separador de fase. El sistema de separación del dióxido de carbono es simulado a través de un separador de componentes.

Finalmente en la sección VI contiene la celda de combustible como un sistema conformado por un reactor de conversión, un separador y una hoja de cálculo donde de las ecuaciones de la celda.

3.1.1. REACTOR DE REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR E INTERCAMBIADOR DE CALOR.

El primer reactor, de reformado con vapor, posee las siguientes características mostradas en la tabla 2:

Tabla 2. Parámetros de entrada del modelo en Estado Estable

	Reactantes	Producto
Temperatura (°C)	451	800
Presión (kPa)	2000	1856
Flujo molar (Kmole/hr)	5.087	6.718
Flujo másico (Kg/hr)	88.258	88.258

Estas condiciones están basadas en las restricciones que poseen las reacciones, lo que fue consultado en la literatura [50]. El calor de este reactor es modelado con una línea de flujo de energía de transferencia directa. Este calor sube la temperatura del reactor hasta llegar a un valor cercano a los 800 °C. Luego de esto el sigue hacia un intercambiador de calor, debido a que los gases que salen del reformador salen a una alta temperatura y para la siguiente reacción la WGSR requiere una temperatura cercana a los 400 °C. Cuando esta reacción opera a temperatura más alta se invierte la manera en que reaccionan los elementos, es decir produce monóxido de carbono y agua. El intercambiador, mostrado a la derecha en la figura 6, se encarga de convertir en vapor el agua recirculada del separador de agua del proceso.

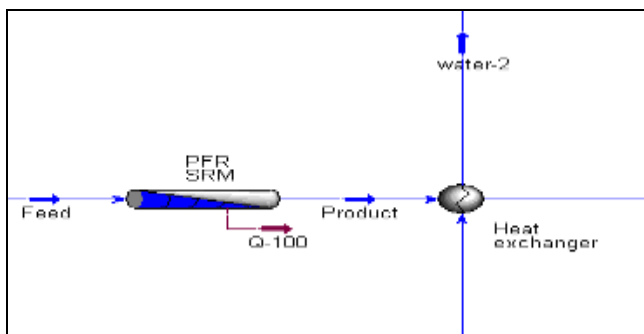


Figura 6. Sección I muestra el reactor de lecho empacado del reformador y el intercambiador de calor

Esta acción recupera gran parte de la energía debido a que la mayoría del vapor es producido en el intercambiador de calor. Las condiciones de operación del intercambiador se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros del intercambiador de calor

	Water_out	Water_in	Product	FeedWGS
Fracción Vapor	0.405	1	1	1
Temperatura(°C)	212.433	250	800	440
Presión (kPa)	2000.4	2000.3	1855.898	700
Flujo Molar (Kmoles/hr)	4.003	4.003	6.718	6.718
Flujo Másico (Kg/hr)	72.127	72.127	88.258	88.258
Entalpía Molar (KJ/Kmoles)	-256323.75	-234144.68	-105545	-118762
Entropía Molar (KJ/Kmoles-°C)	121.495	167.061	179.746	172.898
Flujo De Calor (KJ/hr)	-1026231.3	-937434.03	-709056	-797854
LMTD (°C)	365.4			
UA (KJ/°C-hr)	243.038			

3.1.2. REACTORES DE WGSR DE ALTA Y BAJA TEMPERATURA

Seguidamente, el siguiente reactor se encarga de producir más hidrógeno y de reducir en gran medida las concentraciones de monóxido de carbono. Este proceso posee dos etapas, una a alta temperatura que se muestra a la izquierda de la figura 7.

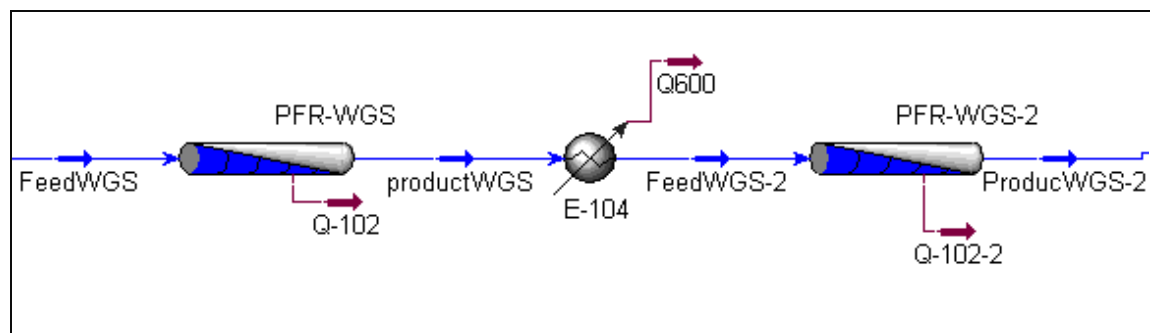


Figura 7. Sección II muestra los reactores de lecho empacado de WGSR de alta y baja temperatura.

Ambos reactores son exotérmicos y es necesario que bajar la temperatura entre los dos reactores para evitar una inversión de la reacción en la segunda. Así necesario disipar algo de calor entre los reactores de alta y baja, para reducir un poco más la temperatura entre cada uno. El reactor de alta temperatura entrega los productos a una temperatura de 360 °C. Seguidamente se realiza el calentamiento y al segundo reactor de baja temperatura entre a 280°C. En la tabla 4 se muestran los parámetros usados para los dos reactores (alta y baja temperatura).

Tabla 4. Parámetros de los Reactores WGS de alta y baja temperatura

	FeedWGS	Product WGS	Q-102	FeedWGS -2	ProducWGS -2	Q-102-2
Fracción Vapor	1	1	-----	1	1	-----
Temperatura(°C)	440	360	-----	280	180	-----
Presión (kPa)	700	680	-----	680	660	-----
Flujo Molar (Kmoles/hr)	6.718	6.718	-----	6.718	6.718	-----
Flujo Másico (Kg/hr)	88.258	88.258	-----	88.258	88.258	-----
Entalpía Molar (KJ/Kmoles)	-118762.3	-123584.13	-----	-126345	-130037	-----
Entropía Molar (KJ/Kmoles-°C)	172.897	166.826	-----	162.167	155.18	-----
Flujo De Calor (KJ/hr)	-797853.7	-830247.14	32393	-848797	-873597	24800

3.1.3. REACTOR DE OXIDACIÓN PREFERENCIAL

Los gases de escape de la WGS se mezclan con oxígeno puro y entra al siguiente reactor, mostrado en la figura 8, donde se produce la reacción de oxidación preferencial del monóxido de carbono. Este proceso generalmente recibe producto de la reacción casi a unos 200°C. En esta etapa oxígeno que entra es muy poco ya que podría ocurrir una combustión con el hidrógeno.

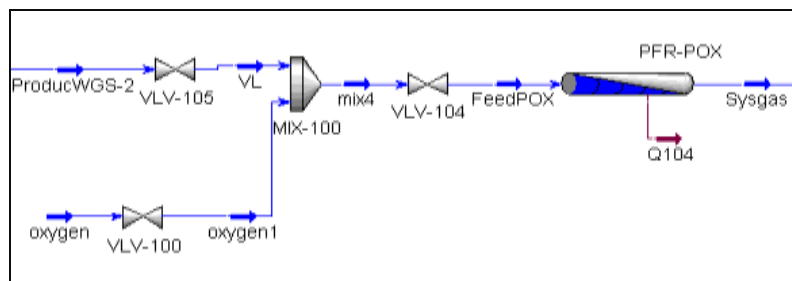


Figura 8. Sección IV muestra el reactor de lecho empacado oxidación Preferencial.

Es proceso reduce las concentraciones de monóxido de carbono hasta un nivel por debajo de 10 ppm lo cual es aceptable para las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM). Los parámetros del reactor puede observarse en la tabla 5.

Tabla 5 Parámetros del reactor de oxidación Preferencial

	FeedPOX	Sysgas	Q104
fracción Vapor	1	1	-----
Temperatura(°C)	178	110	-----
Presión (kPa)	200	188	-----
Flujo Molar (Kmoles/hr)	6.722	6.718	-----
Flujo Másico (Kg/hr)	88.374	88.374	-----
Entalpía Molar (KJ/Kmoles)	-129964	-132551	-----
Entropía Molar (KJ/Kmoles-°C)	165.116	160.218	-----
Flujo De Calor (KJ/hr)	-873578	-890486	16907.98

3.1.4. SEPARADORES DE H₂O Y CO₂

Una vez terminado el proceso de reducción de la concentración del monóxido de carbono, se realiza la separación de agua de los del hidrógeno. Hay una segunda etapa de separación del dióxido de carbono y el metano sobrante del los gases de salida del reactor. Tanto el separador de agua (mostrado a la izquierda) como el sistema de captura de CO₂ (mostrado a la derecha) son mostrados en la figura 9.

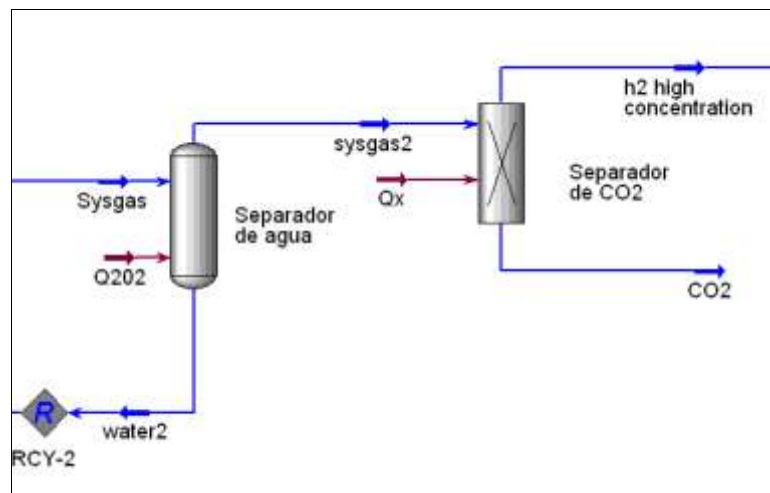


Figura 9. Sección V. Muestra el sistema de separación tanto de agua y Gases.

El agua que sale del separador es bombeada hacia el intercambiador de calor para su uso en las reacciones. El gas de síntesis es pasado al siguiente elemento separador para su tratamiento. Los parámetros del separador de agua están consignados en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros del sistema separación de agua.

	Sysgas	water2	sysgas2	Q202
Fracción Vapor	1	0	1	-----
Temperatura (°C)	110	20	20	-----
Presión (KPa)	188	188	188	-----
Flujo molar (Kmoles/hr)	6.718	2.325	4.392	-----
Flujo másico (Kg/hr)	88.373	41.891	46.482	-----
Volumen liquido (m ³ /hr)	0.192	4.20E-02	0.150	-----
Entalpía Molar (KJ/Kmoles)	-132550.7	-285149.5797	-79415.4788	-----
Entropía Molar (KJ/Kmoles-°C)	160.217	54.203	135.399	-----
Flujo De Calor (KJ/hr)	-890486.44	-663062.179	-348853.491	121429.223

Seguidamente, el sistema de separación de dióxido de carbono, el cual se hace a través del proceso de adsorción oscilante, retira dióxido de carbono del gas de síntesis otorgando a este un alto grado de pureza. Hay que aclarar que HYSYS no posee este elemento configurado dentro paquete básico. Sin embargo el sistema de separación por adsorción oscilante puede ser modelado por medio de un elemento que equivale a tener, conocido como componente separador. Este actúa caja negra en donde son separados los componentes seleccionados en este caso el dióxido de carbono.

El dióxido de carbono y el metano pueden ser usados como parte de los gases que mantienen la temperatura en el reformador o también se puede almacenar el dióxido de carbono para secuestro de dióxido de carbono, una opción tecnológica que podría cerrar el ciclo ya que cuando se inyecta en yacimientos de petróleo y gas agotados, hay altas probabilidades de obtener gas natural al cabo de algunos años.

Tabla 7. Parámetros del sistema separación de gases

	sysgas2	h2 high concentration	CO2	Qx
Fracción Vapor	1	1	1	-----
Temperatura (°C)	20	25	45	-----
Presión (KPa)	188	188	188	-----
Flujo molar (Kmoles/hr)	4.392	3.346	1.045	-----
Flujo másico (Kg/hr)	46.482	6.754	39.727	-----
Volumen liquido (m ³ /hr)	0.15	9.66E-02	5.38E-02	-----
Entalpía Molar (KJ/Kmoles)	-79415.478	-9.416	-332110.26	-----
Entropía Molar (KJ/Kmoles-°C)	135.399	117.857	177.01	-----
Flujo De Calor (KJ/hr)	-348853.49	-31.514	-347369.1	1452.876

En la tabla 7 se encuentra consignados lo parámetros usados en la simulación. Por otro lado una parte del gas es comprimido y recirculado para incrementar la eficiencia de las reacciones del proceso. En el caso de la separación del dióxido de carbono la temperatura no se incrementa mucho debido a la naturaleza del fenómeno.

3.1.5. CELDA DE COMBUSTIBLE

La modelación en HYSYS de la celda de combustible se abordó realizando ciertas suposiciones que ayudaron a simplificar un poco el problema, ya que la celda de combustible depende del resultado de varias ecuaciones de fenómenos de transporte, se realizaron algunas suposiciones basadas en celdas reales, ya que HYSYS no posee ecuaciones de fenómenos de transporte.

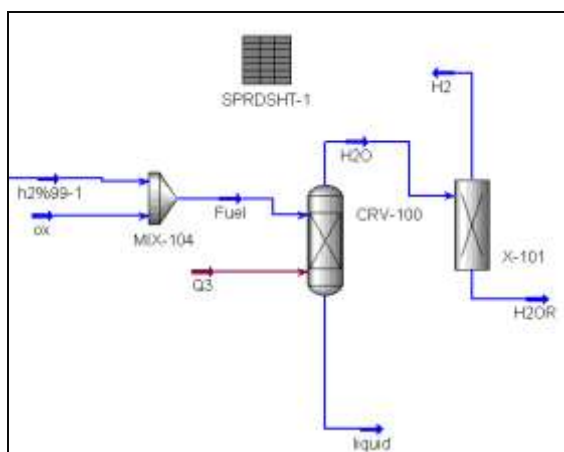


Figura 10. Sección V. Muestra la celda de combustible representada en HYSYS.

Por tanto se analizó el sistema desde el punto de vista termodinámico. En la figura 10 se representa el modelo en HYSYS de la celda de combustible. Se realizó el cálculo de estado estable de la celda de combustible con una carga de corriente 300 A y se estimó un área de activación por celda 100 cm². Una vez establecemos estos parámetros de diseño es posible saber cuántas celdas se necesitarán ya que sabemos por estudios [51] que el consumo por celda del hidrógeno es cercano al 90%. Por la ley de Faraday sabemos que la tasa de reacción es como sigue:

$$\dot{N}_{H_2rec} = 0.9\dot{N}_{H_2entr} = \frac{I}{2F} \quad (27)$$

Sabiendo el flujo de entrada por celda, se calcula el número celdas necesarias. Realizado este cálculo se procede a realizar el cálculo del voltaje por celda. La ecuación de Nernst presenta la variación de voltaje como función de la temperatura y de la densidad de corriente como sigue:

$$V_{celda} = E_{rev} - E_{act} - E_{ohm} \quad (28)$$

$$V_{celda} = E_{rev} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - i\Omega \quad (29)$$

$$i_0 = i_0^{ref} a_c L_c \left(\frac{P_r}{P_r^{ref}}\right) \exp\left[-\frac{E_c}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \quad (30)$$

Por lo que vemos en las anteriores ecuaciones, es necesario definir la cantidad de corriente eléctrica y flujo de entrada. Es así que se fijan los valores usados en la simulación y que son mostrados en la tabla 8

Tabla 8. Parámetros de diseño para las celdas de combustible

H ₂ que entra por la celda (kmol/s)	6.22E-03
Amperaje (A)	300
H ₂ consumido por la celda (kmol/s)	5.60E-03

3.2. SIMULACIÓN DE LA PLANTA Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se analizó unidad a unidad el comportamiento de diversas propiedades y se comparó con los obtenidos en la literatura.

3.2.1. REACTOR DE REFORMADO DE GAS NATURAL CON VAPOR

Se simuló la planta en estado estable y se obtuvo el comportamiento de la fracción molar en función de la longitud del reactor, en la figura 11 se presenta dicho comportamiento.

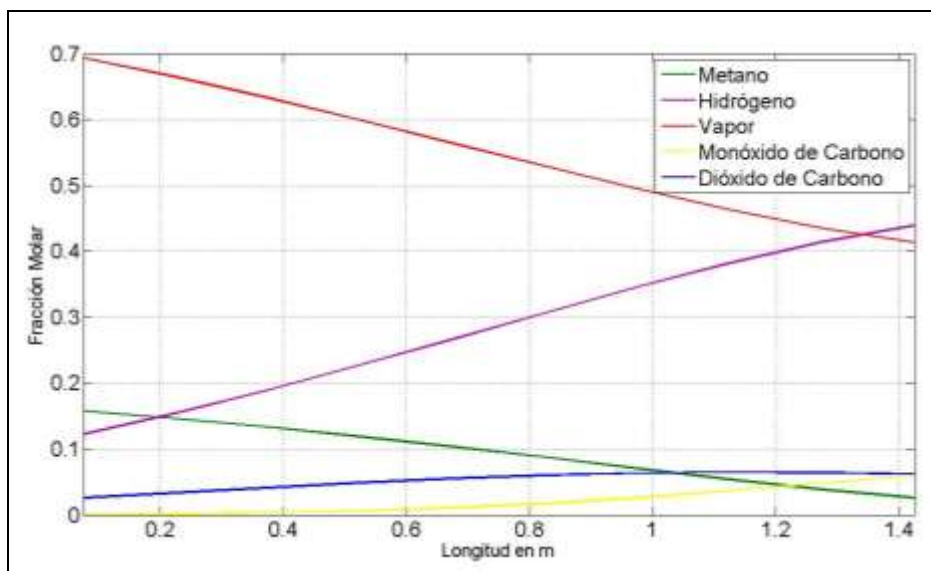


Figura 11. Fracción molar versus Longitud del tubo para el reformador.

Como se puede apreciar la concentración de hidrógeno sube hasta alcanzar un valor cercano a 45% a la salida. También se nota un incremento de la cantidad de monóxido de

carbono, la cual llegó hasta un 10%. La explicación a esto es la alta temperatura que alcanza el reformador. Esto hace que la reacción 2, es decir la WGSR del reformador se revierta. Por tal motivo se produce una baja tasa agua y monóxido de carbono en una. Esto explica también el comportamiento de la curva del dióxido de carbono el cual tiene un pico cercano a la salida del reactor y luego desciende su nivel ya que es consumido por la WGSR.

3.2.2. RECTORES DE WGSR EN ALTA Y BAJA TEMPERATURA

Las figuras 12 y 13, muestran el comportamiento de la fracción molar de monóxido de carbono en los reactores de alta y baja temperatura de la WGSR con respecto a su longitud.

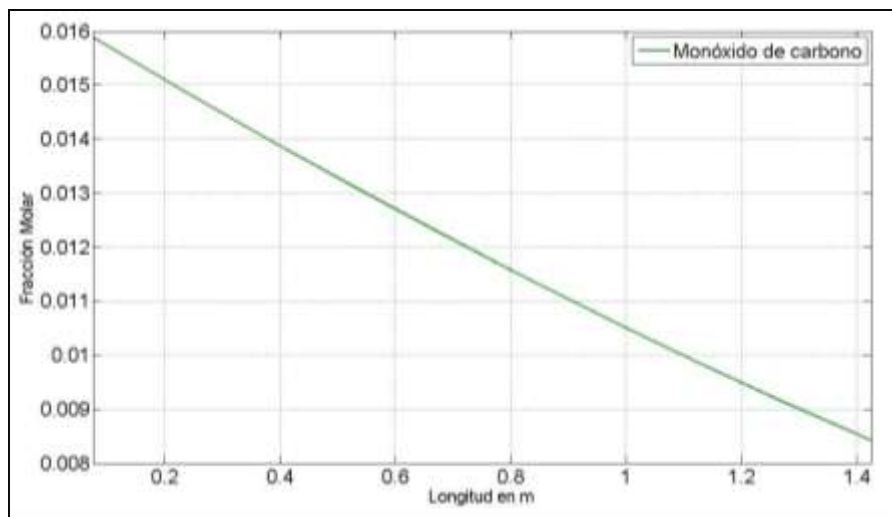


Figura 12. Fracción molar versus Longitud del tubo para el reactor de WGSR de alta temperatura.

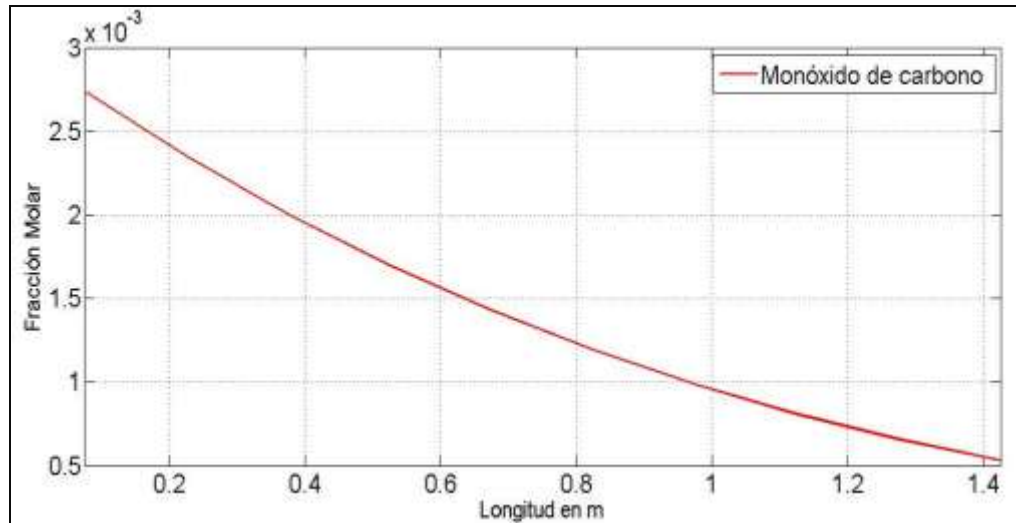


Figura 13. Fracción molar versus Longitud del tubo para el reactor de WGSR de baja temperatura

Es necesario recordar que lo que se busca con este proceso es reducir la concentración de monóxido de carbono y aumentar cantidad de hidrógeno. En los dos se obtuvo un buen desempeño, se llevó la concentración de 45 a cerca del 50% y se disminuyó la concentración de monóxido a un valor inferior al 1%.

3.2.3. SEPARADORES DE H₂O Y CO₂

Los separadores llevaron las concentraciones de los gases contaminantes hasta los valores requeridos de hidrógeno. La concentración del hidrógeno en estado estable a la salida es del 99.999%. En este caso el gas contaminante es el monóxido de carbono que es también el más difícil de erradicar de gas de síntesis. Siempre existe una pequeña Proción de este gas en el hidrógeno de salida de la planta. Sin embargo se obtuvo una

concentración inferior al 10 ppm. Después de revisar los datos que consignados en el anexo B, se encontró que la planta después de esta tiene un conversión cercana al 90%.

3.2.4. CELDA DE COMBUSTIBLE CON MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

Estos cálculos fueron realizados en HYSYS ya que permite tener una hoja de cálculo con datos exportados de la celda de combustible. Los datos arrojados por HYSYS se pueden observar en la tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de la celda de combustible.

numero de celdas	569
Temperatura de celda (°C)	120
i_0 (A/cm ²)	0.094
Área de activación (cm ²)	100
voltaje reversible (V)	1.23
Voltaje por celda (V)	0.756
Voltaje total (V)	429.751
Potencia(Kw)	128.925

Es reacción tiene la gran ventaja de operar a bajas temperatura y esto fue demostrado en el modelo. La temperatura que alcanzo el reactor fue cercana a 120 C.

Como se puede ver el valor de la potencia es alta y se mantiene en datos cercanos a datos de celdas comerciales, como se corroboran en distintas investigaciones [52]. El sistema de celdas de combustible podría usarse para uso residencial es decir aplicaciones estacionarias.

La eficiencia de la celda se calculo en 61% de eficiencia de conversión de energía. Esta eficiencia inferida con el trabajo máximo como se explico anteriormente.

$$\eta = \frac{W_{celdas}}{\Delta H} = \frac{128.925}{209.985} = 61\% \quad (31)$$

3.2.5. ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

Una vez modelada la planta completa se procedió a realizar un análisis energético del sistema en estado estable. Se enfoca primero en el volumen de control de la planta de producción de hidrógeno sin la celda. En este se usan los datos ofrecidos por HYSYS de: Energía de flujo de entrada, Energía de flujo de salida, Calores, Trabajo. Los datos de las que se usaron están consignados en el anexo B. El sistema es balanceado siguiendo la ecuación de balance de energías:

$$\left(\sum \dot{m}_i H_i\right)_{entra} - \left(\sum \dot{m}_i H_i\right)_{sale} + \dot{Q} - \dot{W} = 0 \quad (32)$$

Para esto se reúne cada línea de flujo del sistema que sale y que entra del sistema y se realiza el cálculo de calor total y el trabajo total utilizado en la planta. Los datos del cálculo del balance de energías se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Balance de energía de la planta de producción de hidrógeno.

	Q-Reform	Q-H ₂ O	Q-CH ₄	Q-aux	Q-HTS	Q-LTS	Q-cold aux	Q _{Total}
Q(Kw)	69.632	40.45	0.835	0.48	-8.99	-6.85	-43.61	51.94
	GN	agua	O ₂ Prox					$(\sum \dot{m}_i H_i)_{entra}$
$(\sum \dot{m}_i H_i)_{entra}$ (Kw)	-20.801	-142.3	0					-163.19
	CO ₂	Purg1	Purg2					$(\sum \dot{m}_i H_i)_{sale}$
$(\sum \dot{m}_i H_i)_{sale}$ (Kw)	-96.492	0	-9.186					-105.679
	WO ₂	W H ₂ O	W	Wv	Q203	Q201		W _{TT}
W(Kw)	0.003	0.026	4.667	0.02	0.3	0.09		5.12

Como podemos ver el contenido de total calor transferido a la planta es de 51.94 Kw y el trabajo total, compuesto del sistema de compresión y bombeo de la planta, de 5.12 Kw. Este sistema puede mejorar su eficiencia energética incorporando un intercambiador en la línea que recupera otra parte del calor, usado lo para calentar mucha del agua recirculada.

4. OPTIMIZACIÓN DE LA PLANTA DE PRODUCCION DE HIDRÓGENO EN ESTADO ESTABLE

Para una mejor producción y calidad de hidrógeno se hace indispensable alcanzar un punto óptimo. Este punto será el punto de partida para obtener datos en estado dinámico. Dicho punto óptimo debe tener dos características, tiene que producir la mayor cantidad posible de hidrógeno y a la vez debe tener una concentración menor de CO. Es así que, se hace indispensable saber cuáles de las variables afectan de manera significativa tanto la producción del hidrógeno como la concentración final de CO. Por medio de un diseño de experimentos se determinaran algunos factores significativos necesarios para una optimización. En este análisis se usa una técnica de optimización simultanea popularizada por Derringer y Suich [53]. Su procedimiento hace uso de las funciones con condición deseable.

4.1. CRITERIOS DE OPTIMIZACIÓN MULTIVARIABLE

El enfoque general consiste en prevenir primero cada respuesta y_i en una función con condición deseable individual d_i que varía en un rango de 0 a 1, donde la respuesta y_i está en su meta u objetivo, entonces $d_i=1$, y si la respuesta está fuera de una región aceptable, $d_i=0$. En problemas de respuesta múltiple se requiere de una optimización global, lo que se traduce en una concordancia simultanea con respecto a todas las variables de respuesta; $d_i = d(y_i(x))$ representa un conjunto de concordancias asociadas con las alternativas, entonces se considera la propuesta planteada por Derringer y Suich,

reconsiderada por Derringer en [54], estas referencias dan lugar a generar una respuesta y esta se define como el producto dado por

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \dots d_m)^{\frac{1}{m}} \quad (33)$$

Donde hay m respuestas.

El objetivo es encontrar el valor de la variable de entrada y_0 que maximice el valor de D donde r_i son pesos relativos entre las respuestas ($j=1, \dots, m$); a la función D se le conoce como función de deseabilidad global.

Las funciones con condición de deseable individual están estructuradas como se indica en las figuras 14 y 15.

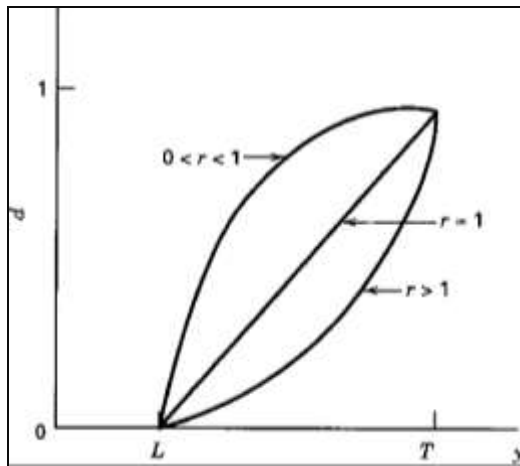


Figura 14. Función con condición deseable para maximizar.

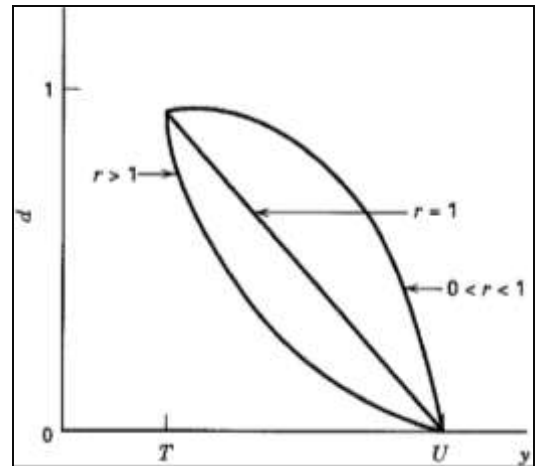


Figura 15. Función con condición deseable para minimizar.

Si el objetivo para la respuesta y es un valor máximo,

$$d = \begin{cases} 0, y < L \\ \left(\frac{y - L}{T_{op} - L} \right)^r, L \leq y \leq T_{op} \\ 1, y > T_{op} \end{cases} \quad (34)$$

Cuando la ponderación $r=1$, la función con condición de deseable es lineal. Al elegir $r>1$ se pone más interés en estar cerca del valor objetivo, y cuando se elige $0<r<1$ esto tiene menos importancia. Si el objetivo de la respuesta es un mínimo,

$$d = \begin{cases} 1, y < L \\ \left(\frac{U - y}{U - T_{op}} \right)^r, T \leq y \leq U \\ 0, y > U \end{cases} \quad (35)$$

La función con condición de deseable de dos colas que se muestran en la figura 16 supone que el objetivo se localiza entre los límites inferior y superior, y se define como:

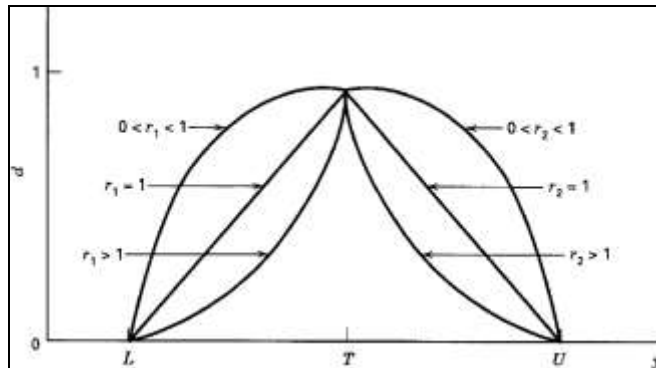


Figura 16. Función con condición deseable para y este los más cerca como sea posible de la especificación

$$d = \begin{cases} 0, y < L \\ \left(\frac{y - L}{T_{op} - L} \right)^r, L \leq y \leq T_{op} \\ \left(\frac{U - y}{U - T_{op}} \right)^r, T_{op} \leq y \leq U \\ 0, y > U \end{cases} \quad (36)$$

El software Design Expert 6 contiene dentro de sus paquetes este tipo de funciones.

4.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para la optimización del sistema se realiza una experimentación la cual tiene por objetivo detectar que variables y direcciones a manipular.

El óptimo en este sistema será obtener una cantidad alta de hidrógeno y una concentración mínima de monóxido de carbono. Esto asegura un suministro seguro a la celda de combustible sin dañarla y máxima disponibilidad de energía.

Durante la etapa de construcción del modelo en estado estacionario se identificaron ciertos factores que pueden afectar el sistema. Estas son:

- La presión de entrada de los gases al Reformador
- Temperatura de salida del reformador
- La relación S/C (Vapor/Carbono)

- La relación O_2/CO

Por tanto se examinó por medio de un análisis estadístico su significancia, en este caso por un análisis de varianza (ANOVA). Dada la literatura se decidió escoger los rangos en los que se usan generalmente estos factores y se decidió hacer un diseño 2^4 sin replicas con puntos centrales (2). Como variables de respuesta la moles de hidrógeno a la salida y concentración de CO a la salida.

En la tabla 11 se muestra los niveles que se tomaron para la experiencia.

Tabla 11. Niveles de la experiencia

Factor	Nivel	Unidades
Presión de entrada	10 a 30	Bares
Temperatura de salida	750 a 850	°C
Vapor/combustible	2 a 4	_____
O_2/CO	1 a 1.2	_____

Se aleatorizan las corridas del experimento y se inicia el experimento. En la tabla 12 se muestra las corridas aleatorizadas, con cada resultado para las dos variables de respuestas.

Tabla 12 Datos de la experiencia.

Presión (Bares)	Temperatura (°C)	S:C	O ₂ :CO	F _{H2} (Kmoles/hr)	ppm de CO
30	750	2	1	1.722	0.83
10	850	2	1.2	3.432	4.15
10	750	2	1	2.597	2.01
30	850	4	1	3.331	0.79
10	850	4	1.2	3.769	0.99
30	850	2	1.2	2.568	1.92
10	750	4	1	3.386	0.8
30	750	4	1	2.457	0.51
30	850	2	1	2.589	1.89
10	850	2	1	3.478	4.1
30	750	2	1.2	1.705	0.85
10	750	4	1.2	3.383	0.8
30	850	4	1.2	3.349	0.77
30	750	4	1.2	2.446	0.52
20	800	3	1.1	2.935	1.09
10	750	2	1.2	2.581	2.05
10	850	4	1	3.773	0.96
20	800	3	1.1	2.935	1.09

4.3. ANALISIS DE VARIANZA

Se usó la gráfica normal media de los efectos de los factores que permite ver la significancia de los factores para cada una de las variables de respuesta. Es posible decir que los factores de más relevancia en cuanto al flujo de salida de hidrógeno, son la temperatura, la presión, la razón S/C (Vapor/carbono) y las interacciones relacionadas de segundo orden y tercer orden cuando se combina los tres factores mencionados. La razón O_2/CO no tuvo significancia, como también ninguna de las interacciones relacionadas a este factor. Esto se puede ver en la figura 17

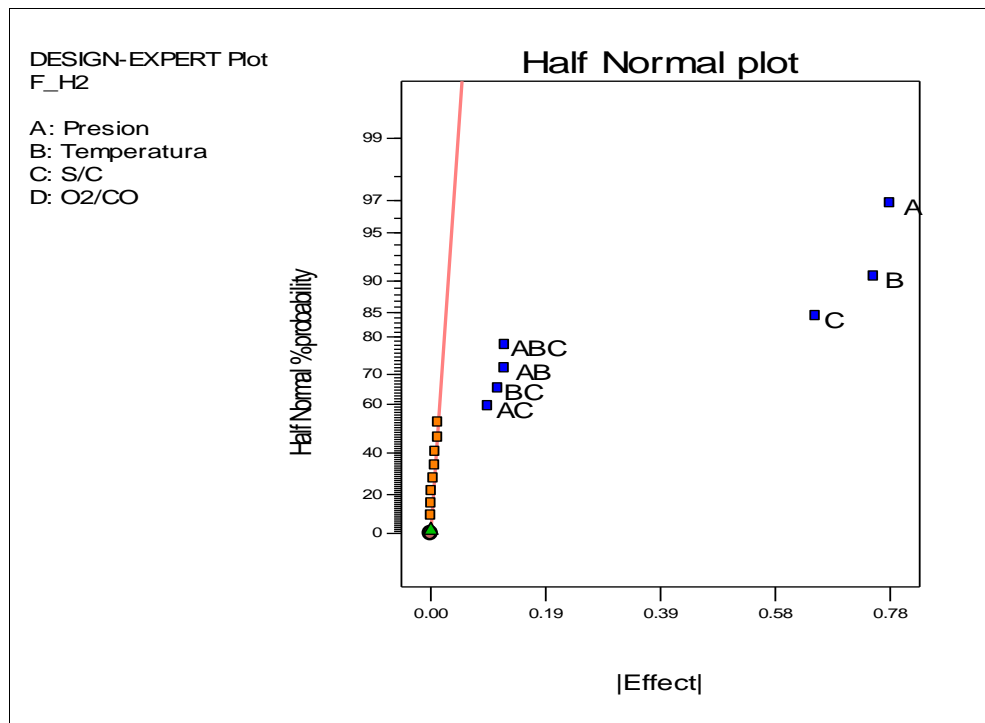


Figura 17. Mitad de grafica de normalidad de efectos de los factores para flujo de hidrógeno

Esto es claro cuando se realiza un análisis de varianza ANOVA del flujo de hidrógeno con los factores significativos, como se muestra en la figura 18

Analysis of Variance for F_H2					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presion	2.4269	1	2.4269	8486.72	0.0000
B:Temperatura	2.25886	1	2.25886	7899.10	0.0000
C:S:C	1.70381	1	1.70381	5958.12	0.0000
AB	0.0628756	1	0.0628756	219.87	0.0000
AC	0.0376748	1	0.0376748	131.75	0.0000
BC	0.0521666	1	0.0521666	182.42	0.0000
ABC	0.0632522	1	0.0632522	221.19	0.0000
Total error	0.00285964	10	0.000285964		
Total (corr.)	6.60839	17			
R-squared = 99.9567 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 99.9264 percent					
Standard Error of Est. = 0.0169105					
Mean absolute error = 0.0101929					
Durbin-Watson statistic = 2.32031 (P=0.3461)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0.247034					

Figura 18. ANOVA para el flujo de hidrógeno

El análisis de varianza fue sometido a la prueba de los supuestos para confirmar los resultados de la experiencia. Los resultados de ésta se encuentran en el anexo A.

También se usó la grafica normal media de los efectos de los factores para la respuesta de la concentración de salida de monóxido de carbono, pero al revisar los supuestos se encontró que, la igualdad de varianzas no se cumplió. Es por esto que se transformaron

los datos al inverso de la raíz cuadrada. Dada la transformación los efectos que presentaron significancia son: la temperatura, la presión, y la razón S/C y las interacciones relacionadas de segundo orden. La razón O_2/CO no tuvo significancia, como también ninguna de las interacciones relacionadas a este factor. Esto se puede ver en la figura 19

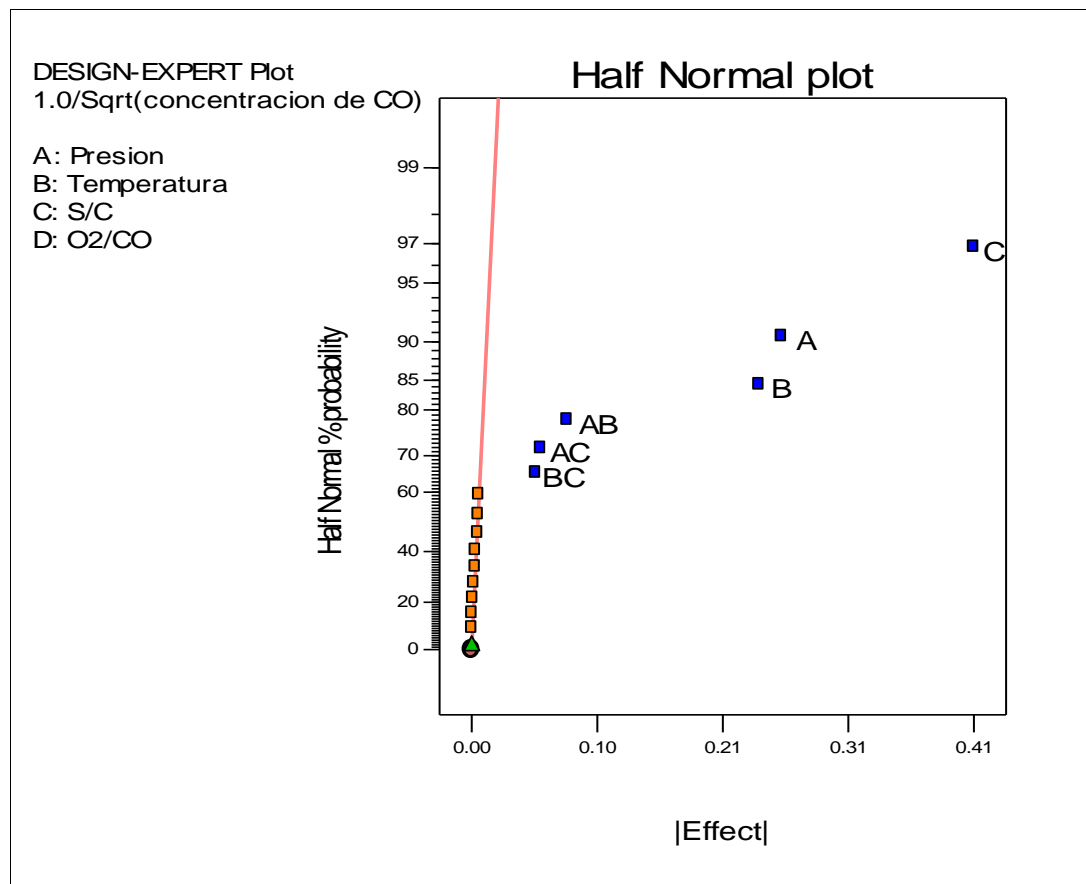


Figura 19. Mitad de grafica de normalidad de efectos de los factores para el inverso de la raíz de la concentración de CO

Esto es claro cuando se realiza un análisis de varianza ANOVA de la concentración de monóxido de carbono en ppm con los factores significativos, como se muestra en la figura 20.

Analysis of Variance for 1/(%CO ^{0.5})					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Presion	0.25828	1	0.25828	6340.13	0.0000
B:Temperatura	0.222074	1	0.222074	5451.37	0.0000
C:S:C	0.677968	1	0.677968	16642.42	0.0000
AB	0.0245009	1	0.0245009	601.44	0.0000
AC	0.0128174	1	0.0128174	314.64	0.0000
BC	0.0109987	1	0.0109987	269.99	0.0000
Total error	0.000448111	11	0.0000407374		
Total (corr.)	1.20709	17			
R-squared = 99.9629 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 99.9426 percent					
Standard Error of Est. = 0.00638258					
Mean absolute error = 0.00408462					
Durbin-Watson statistic = 1.99673 (P=0.3950)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0.0485691					

Figura 20. ANOVA para el inverso de la raíz de la concentración de CO

4.4. OPTIMIZACIÓN CON MÉTODO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

Los análisis de varianza de las dos variables de respuesta nos ofrece además la superficie de repuesta. Para la optimización del sistema buscamos maximizar el flujo de salida de hidrógeno y minimizar la concentración de monóxido de carbono de tal manera que se obtenga una buena cantidad de hidrógeno limpio con menos de 1ppm. Esto asegura que celdas de combustibles de baja y alta temperatura pueda usar el hidrógeno

como combustible. En [55] se muestra que las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (o PEM por sus siglas en inglés) toleran valores de monóxido de carbono inferiores al 10 ppm.

Teniendo en cuenta lo anterior, se hizo necesario considerar los tres factores significativos que formaran la superficie de respuesta. En este caso para minimizar la concentración de monóxido de carbono y aumentar el flujo de hidrógeno a la salida, la relación vapor/carbono debe ser la mayor (4) ya que ofreció los mejores resultados en ambos aspectos. Por esto los dos contornos se hicieron con la máxima relación. En la figura 21 se observa la superficie de respuesta del flujo de salida de hidrógeno, con respecto a los factores temperatura y presión.

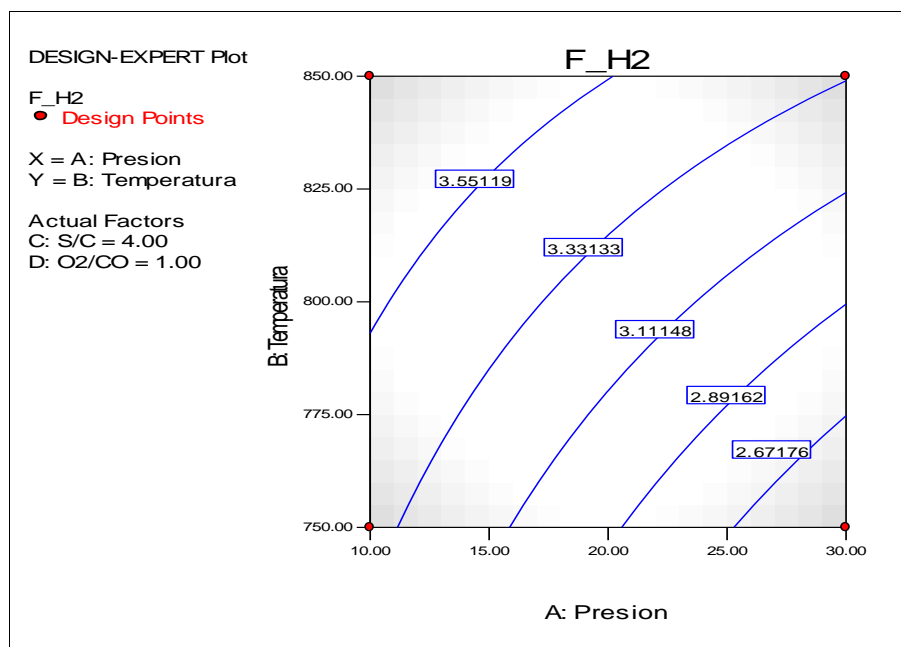


Figura 21. Superficie de respuesta para flujo de hidrógeno

Como se puede observar los mayores flujos se presentaron a la presión de 10 y temperatura de 850 C. sin embargo, también se busca minimizar la concentración de monóxido de carbono. En la figura 22 se muestra el resultado de la superficie de respuesta del inverso de la raíz cuadrada de la concentración de monóxido de carbono. Esto quiere decir que si el valor de superficie se maximiza, significa minimizar la concentración de monóxido de carbono.

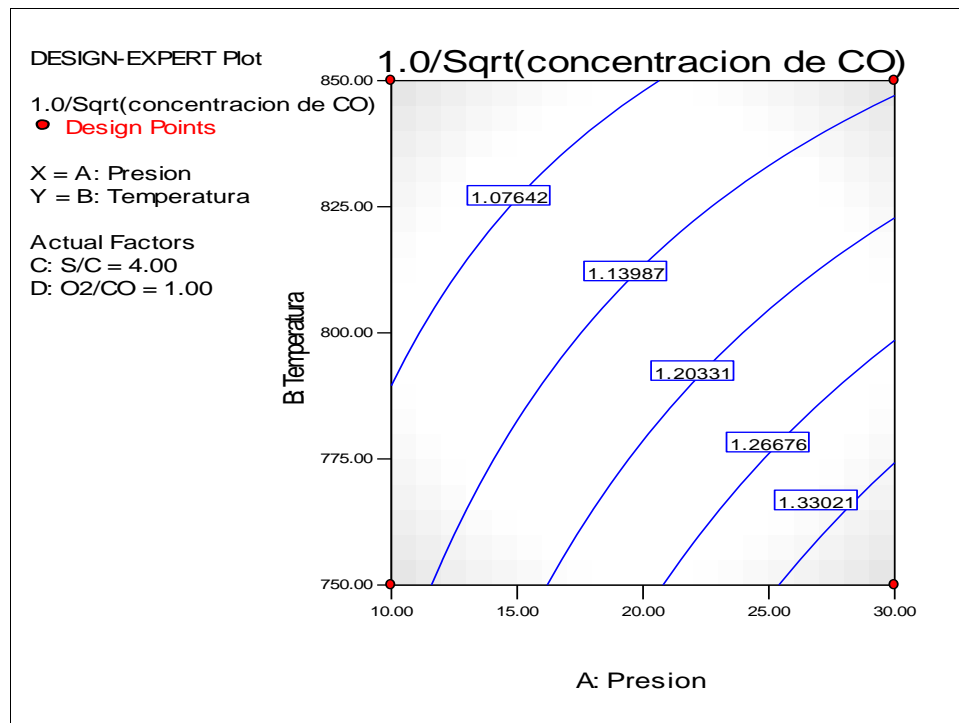


Figura 22. Superficie de respuesta para el inverso de la raíz de la concentración de CO

Es claro en la superficie de respuesta, que las menores concentraciones de monóxido se encuentran en una presión de 30 bares y una temperatura de 750. Durante la presente

investigación esto se lleva a cabo, claro que las rutas de mayor acenso no se pueden aplicar porque sus direcciones son contrarias y sobre la misma dirección, es por esto que se toma como medida no colocar el mayor flujo posible, con una concentración de menos de 1 ppm. Es así que se escoge trabajar a 30 bares y a una temperatura de 850 C. Sobrepasar estas condiciones es costoso por parte de la presión, ya que es una presión bastante alta. Superar los 850 C es disminuir la vida útil del reformador ya que en temperaturas superiores se incrementa la producción de alquitranes, los cuales puede envenenar el catalizador.

Es así que se usa el procedimiento de funciones de condiciones deseables como herramienta de optimización de las dos variables de respuesta, para lo que es necesario limitar las variables de respuesta. Con esto se busca crear las funciones de condición deseables para maximizar tanto el flujo de salida de hidrógeno como el inverso de la raíz cuadrada de la concentración de monóxido de carbono. También es necesario definir peso sobre las variables, para darle más la importancia a una que otra. Para el flujo de hidrógeno se escoge un rango de 3 a 3.7 (respuesta máxima). Para la concentración de monóxido de carbono un rango de 0.5 ppm a 0.8 ppm es necesario también colocarle pesos a cada una, para darle más importancia a una variable respecto a la otra. Como se habló anteriormente cuando son pesos mayores que 1, denota mayor interés. Se proporcionó más peso al flujo de hidrógeno a la salida (un peso de 1.2) y un valor de peso menor a la concentración de monóxido de carbono (un peso de 0.9).

En las figura 23 y 24 se muestra desde distintos ángulos la superficie de respuesta de la función de condiciones deseables. Se marcará en la figura 21 el valor óptimo de la respuesta.

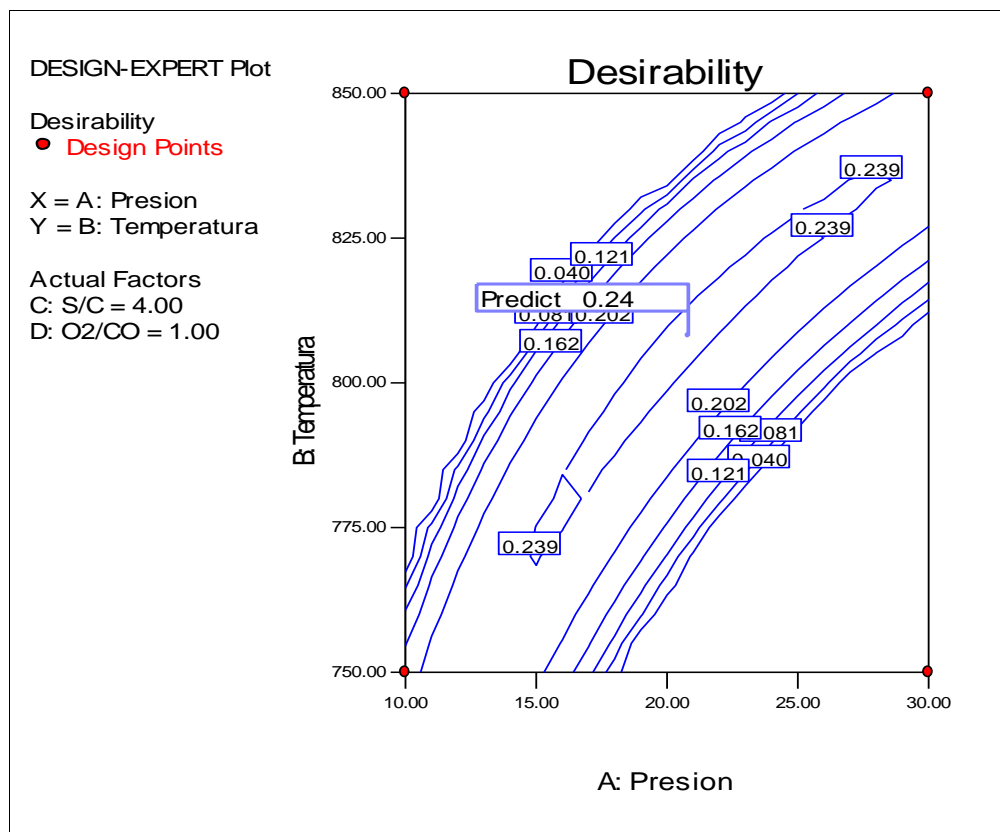


Figura 23. Superficie de respuesta de la Función deseable.

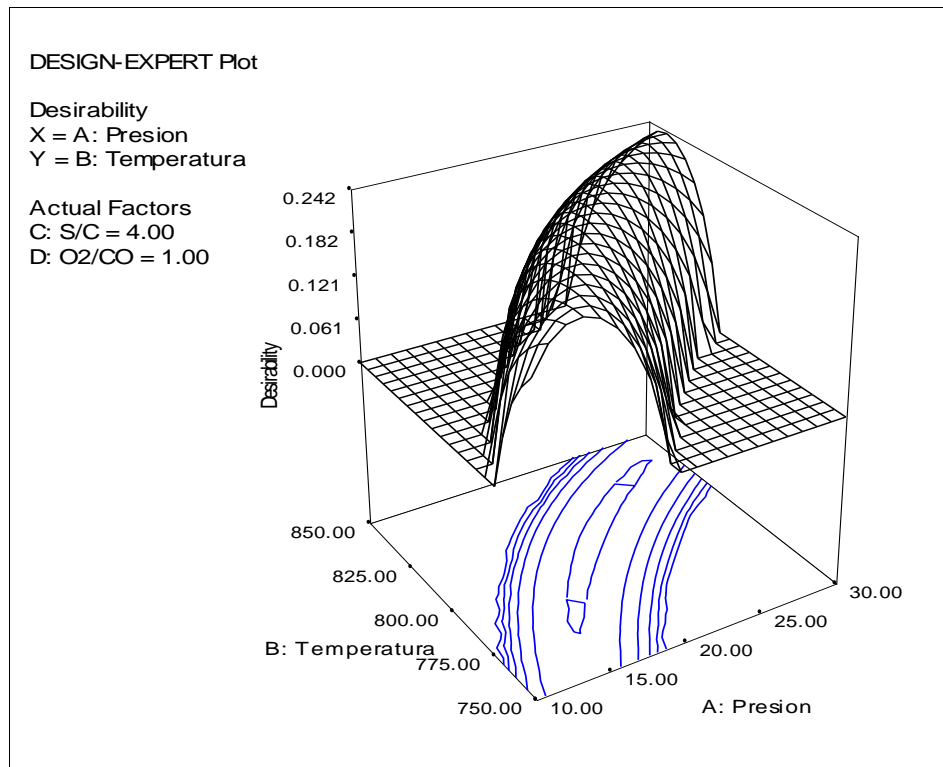


Figura 24. Superficie de respuesta de la Función deseable de perfil.

En conclusión el punto de Óptimo del sistema se observa en la tabla 13

Tabla 13. Punto optimo de la planta de producción de hidrógeno

Factor	Valor	Unidades
Presión de entrada	20	Bares
Temperatura de salida	808	°C
Vapor/carbono	4	
O ₂ /CO	1	

5. MODELO DINÁMICO Y CONTROL DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Dado el punto óptimo en el que funciona la planta en estado estacionario, el siguiente paso es obtener un modelo dinámico de la planta. Con esto es posible ver su comportamiento bajo cambios en las variables que afectan el desempeño de la planta.

Las plantas químicas nunca se encuentran realmente en estado estacionario. Las entradas, otras perturbaciones ambientales, pérdidas de calor al exterior y la degradación continua de catalizador, son condiciones que alteran suavemente la forma como corre el proceso. En otras palabras es un modelo más realista y que puede mostrar los comportamientos frente a perturbaciones en estado transitorio.

Aspen HYSYS requiere al usuario que afectan algunas variables sensibles como la presión, flujos, especificaciones de geometría de algunos elementos, etc. para correr si ningún problema el integrador con el cual se simula la dinámica con Aspen HYSYS.

Aspen HYSYS para sus modelos dinámicos se tienen en cuenta la acumulación tanto en los energías como en componentes de análisis en este caso los gases para la producción del hidrógeno (CO , CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2O ,...) no considera gradientes en coordenadas espaciales, es decir solo las derivadas con respecto al tiempo son consideradas en el análisis. Esto permite resolver modelo por ecuaciones diferenciales parciales ordinarias que es menos rigurosa que las ecuaciones diferenciales parciales, son las que tendrían que resolverse si consideramos los gradientes de las coordenadas espaciales. También se usan en todos los elementos la suposición agitación ideal, por tanto las propiedades

del volumen del control serán iguales en todo los puntos de dicho volumen e iguales también a las de salida del mismo volumen.

HYSYS tendrá en cuenta todas las ecuaciones diferenciales no lineales y las resuelve a través del método implícito de Euler para solución de ecuaciones diferenciales ordinarias. Estas no linealidades se agregan en términos como la tasa de reacción (muy no lineal para el caso) y términos relacionado de presión.

Las ecuaciones usadas en Aspen HYSYS para la solución de los elementos (reactores, separadores, etc.) están basadas en las leyes fundamentales.

Balance de masa

$$\rho_i f_i - \rho_o f_o = \frac{d(\rho_o V)}{dt} \quad (37)$$

Balance de componentes

$$C_{ji} f_i + R_j V - C_{jo} f_o = \frac{d(C_{jo} V)}{dt} \quad (38)$$

Balance de energía

$$f_i c_{pi} \rho_i T_i + \Delta H R_j V - f_o c_{po} \rho_o T_o = \frac{d(\rho_o c_{vo} T_o V)}{dt} \quad (39)$$

Ya que todas las ecuaciones parten de tener un volumen es necesario dimensionar los elementos usados en la simulación (entre ellos válvulas, reactores, separadores, etc.).

5.1. ANALISIS DEL SISTEMA DINÁMICO Y RESULTADOS.

Para el modelo en sistema dinámico hay que agregar algunos datos sobre volúmenes. Se uso volúmenes dados los flujos cercanos a 0.1 m³. También al entrar el solver de presiones de HYSYS 2006 los valores varían un poco con respecto a los valores de estado dinámico. Sin embargo están dentro del rango de valores que se consideró anteriormente.

Uno de los datos más importantes a la salida de la planta es la concentración de CO. Se modelo un pequeño cambio de apertura en la válvula de combustible de la planta con el fin de observar su comportamiento dinámico. En la figura 23 se puede observar el comportamiento de la concentración de CO.

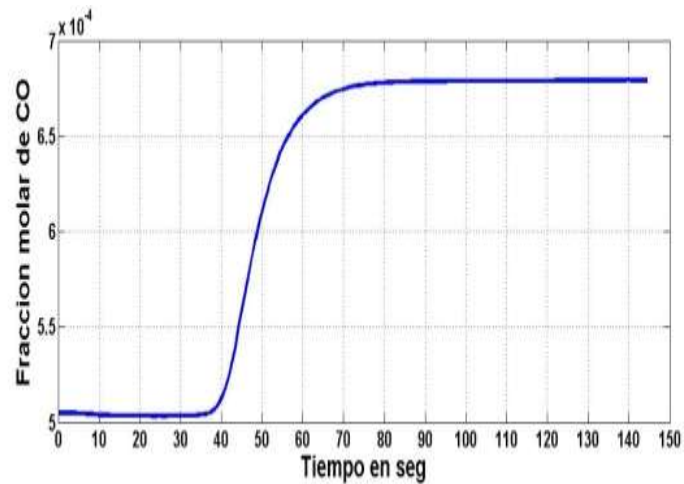


Figura 25 Respuesta dinámica de la concentración de CO frente a cambios en el flujo de metano.

El comportamiento puede ser ajustado a un sistema de primer orden más tiempo muerto con el método de ajuste presentado en [56]. Los valores de ajuste son mostrados en la tabla 14

Tabla 14. Parámetros de FOPDT

K_P (Fracción molar/porcentaje de apertura)	$\tau(\text{min})$	$t_o(\text{min})$
3.484E-05	0.151	0.401

En primera instancia la ganancia del sistema es muy baja debido a la unidades en las que se configuro en HYSYS (Fracción molar/porcentaje de apertura). Es decir que si nos fijamos, desde el punto de vista de las unidades en ppm, este es altamente sensible ante

este cambio. La repuesta dinámica también arrojó datos interesantes en cuanto a los tiempos de repuesta del proceso. Una dinámica relativamente rápida ya que en cuestión de segundos responde ante cambios.

Obsérvese que el tiempo muerto tiene un valor mucho mayor a la constante de tiempo. Esta característica espacial hace más difícil su control, debido a que la dinámica dominante es el tiempo muerto y la constante de tiempo es la que marca el cambio real del sistema.

5.2. CONTROL MPC

La estrategia diseñada deberá ser capaz de resolver problemas de control del sistema tales como, no-linealidades, sistemas de fase no-mínima, además de inestabilidad del sistema permitiendo a esta estrategia ser más robusta y tener ventaja sobre los controladores tradicionales. Durante esta fase se simulara la estrategia de control sobre el modelo obtenido.

5.2.1. MODELO DE CONTROL DE MATRIZ DINÁMICA

El DMC fue desarrollado durante los años 1970s [57] como un control predictivo basado en modelos. La ley de control para DMC es:

$$\Delta u = (A^T A + \lambda^2 I)^{-1} A^T E \quad (40)$$

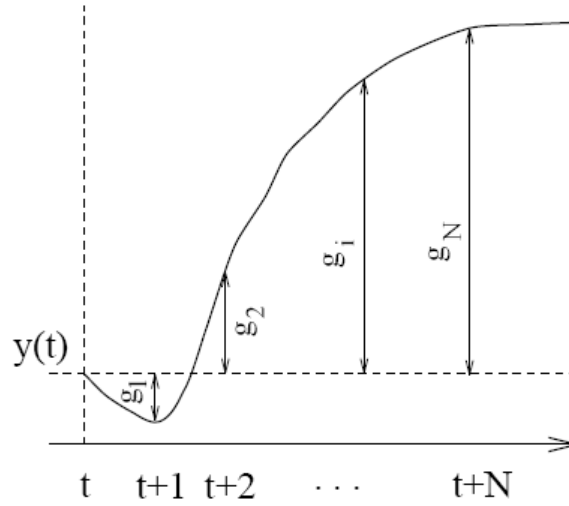


Figura 26. Componentes de matriz dinámica.

Donde A es la matriz dinámica con dimensiones de horizonte de predicción (ph) por horizonte de control (ch), Δ es el factor de supresión y E es error con dimensión ph . La matriz A es construida basada en el vector cuyas componentes son valores muestreados de la respuesta de la variable controlada en lazo abierto ante una señal de excitación (por lo general la respuesta al escalón unitario). A_v , el último valor es la ganancia del proceso (K_p). Ceros en el primer componente de A_v indica la existencia de tiempo muerto en el proceso. El vector de paso unitario se escribe de la siguiente forma:

$$A_v = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_{ph-ch+1} \end{bmatrix} \quad (41)$$

Con $a_{ph-ch+1}$ siendo igual a la ganancia del proceso, K_p , entonces A_v es usada para construir la matriz dinámica del proceso (A) de la siguiente forma:

$$A = \begin{bmatrix} A_v & 0 & \dots & 0 \\ K_p & A_v & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ K_p & K_p & \dots & A_v \end{bmatrix}_{ph \times ch} \quad (42)$$

Un modelo predictivo, es una estrategia de control que se caracteriza por:

- Utilizar un modelo matemático del proceso, para predecir los valores futuros de las variables controladas sobre un horizonte de predicción.
- Establecer una estructura en las variables manipuladas futuras.
- Implantar una trayectoria deseada futura, o referencia, para las variables controladas.
- El cálculo de las variables manipuladas optimizando una cierta función objetivo.
- La aplicación del control se hace con horizonte de control residente.

La metodología de los controladores predictivos consiste en los siguientes pasos:

1. Las salidas futuras para un horizonte de predicción N son predichas en cada instante t , usando un modelo del proceso. $\hat{y}(t + j / t)$ Estas salidas predichas dependen de los valores conocidos hasta t (entradas y salidas pasadas) y además pueden depender de las señales de control futuras $u(t + j / t)$ que se quieren calcular.
2. Las acciones de control futuras $u(t + j / t)$ son calculadas optimizando una función objetivo, de manera que, pueda llevar la salida del proceso lo más cerca posible de una trayectoria de referencia dada. Este criterio, generalmente es una función cuadrática de los errores entre la salida predicha y la trayectoria de referencia deseada, incluyendo en muchos casos el esfuerzo de control.
3. Sólo se aplica $u(t / t)$ al proceso, debido a que en el instante siguiente $t + 1$ se tienen los valores de todas las variables controladas hasta $t + 1$ y variables manipuladas hasta t .

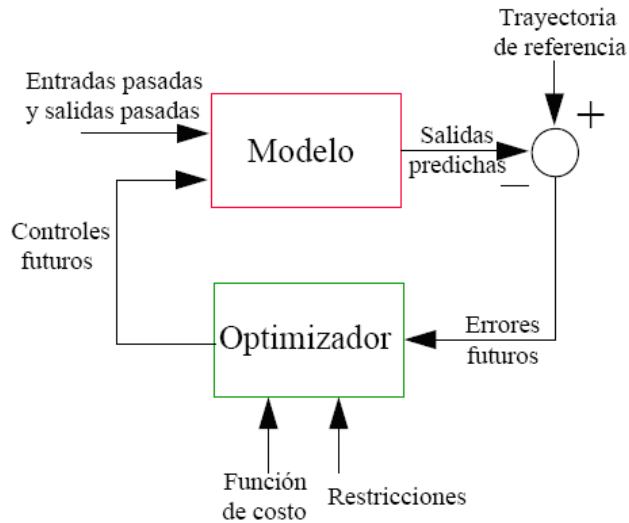


Figura 27. Estructura básica de un controlador predictivo

Los elementos de un controlador predictivo son:

- Modelos de Predicción. Este debe capturar la dinámica del proceso para poder predecir las salidas futuras, al mismo tiempo que debe ser sencillo de usar y comprender, y además permitir un análisis teórico.

Hay innumerables modelos de perturbación, pero para el proyecto se utilizará el modelo ARIMAX (Auto Regressive Integrated Moving Average with eXternal input), debido es el que mejor se adapta una sistemas de primer orden más tiempo muerto y segundo orden. La siguiente estructura:

$$A(z^{-1})y(t) = B(z^{-1})u(t) + \frac{C(z^{-1})e(t)}{\Delta} \quad (37)$$

- Función Objetivo. Este se utiliza para determinar la ley de control, que está dada por:

$$J = [w(t+1) - \hat{y}(t+1/t)]^2 \quad (38)$$

Donde $w(t+1)$ es la referencia o salida deseada en el instante $t+1$ y $\hat{y}(t+1/t)$ es la salida predicha en el instante $t+1$.

Para reducir variaciones en la variable manipulada o sobreactuaciones se puede utilizar la siguiente función objetivo, que además incluye acción integral.

$$J = [w(t+1) - \hat{y}(t+1/t)]^2 + \lambda [\Delta u(t)]^2 \quad (39)$$

Para obtener los valores $u(t+j/t)$ es necesario minimizar la función de objetivo planteada anteriormente. Para ello se calculan los valores de las salidas predichas $\hat{y}(t+j/t)$ en función de los valores pasados de las entradas y salidas, y de las señales de control futuras, haciendo uso de un modelo de predicción y luego se sustituyen estos valores en la función objetivo. La minimización de esta expresión conduce a los valores buscados.

La obtención de la Ley de Control se basa en el uso del concepto de horizonte de control (N_u), que consiste en considerar que tras un cierto intervalo $N_u < N_2$, no hay variación en las señales de control propuestas, es decir: $\Delta u(t+j-1) = 0$; Para $j > N_u$.

5.3. DESEMPEÑO DEL CONTROLADOR DMC

Es así que se usa la estrategia DMC como regulador de la fracción de CO. Es importante aclarar que el factor de supresión en este caso es de gran importancia por la magnitud de las fracciones de CO de salida. Por tal el DMC instalado a la planta de producción posee valores de supresión muy pequeños.

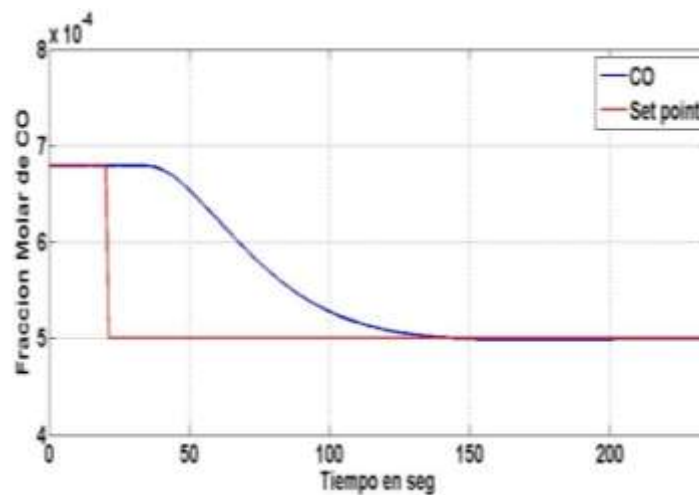


Figura 28. Respuesta del controlador DMC frente a un cambio de Setpoint.

La figura 28 muestra la respuesta ante un cambio de Setpoint. El DMC realiza el seguimiento de la referencia y su estabilización sobre el nuevo Setpoint.

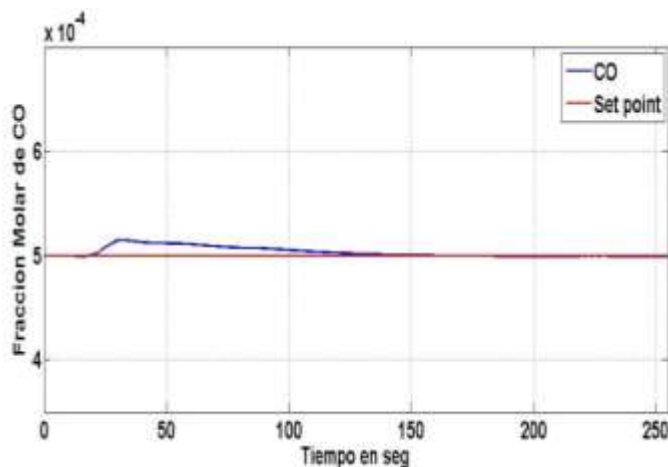


Figura 29. Respuesta del controlador DMC frente a un cambio por perturbaciones.

En la figura 29 se realizó un cambio esta vez de la válvula de vapor en 5%. Esta perturbación tuvo buen un comportamiento también ya que mantuvo la referencia y el cambio fue realmente muy pequeño. En la tabla 15 se muestra los valores de IAE para un controlador PID. En esta tabla se evidencia un mínimo IAE de parte del controlador predictivo DMC tanto en su prueba para cambio de Setpoint como por perturbaciones. El controlador DMC posee un sistema de ponderación de tiempo muerto que le da una ventaja frente al PID clásico.

Tabla 15 Comparación de IAE Para controladores PID y DMC.

IAE PID Cambio de Setpoint	IAE DMC Cambio de Setpoint	IAE PID Cambio por perturbaciones	IAE DMC Cambio por perturbaciones
0.01127	0.00976	0.00189	0.00093

6. CONCLUSIONES

El presente trabajo construyó un modelo dinámico con ayuda del software Aspen HYSYS 2006, además su optimización y control a través estrategias avanzadas como el DMC.

Este trabajo arrojó las siguientes conclusiones:

- En el modelo se demostró una conversión de casi 90% de metano, además esta puede mejorar a medida que se agrega vapor de agua a la reacción. Sin embargo físicamente sabemos que hay complicaciones si se supera ciertos límites. Dichos límites fueron tomados en cuenta a la hora de optimizar el modelo.
- La simulación del modelo suministró como resultado que el sistema de generación de energía a través de celdas de combustible es capaz de producir aproximadamente 128 kW de potencia eléctrica, a una corriente de 300 A y un voltaje de 430 V, conseguido por celdas de combustibles de gran tamaño. También se consigno la eficiencia de las celdas que estuvo en un cercano a valor de 61%.
- El punto optimo fue ubicado en aproximadamente a la mitad del rango de temperatura (808 °C), la presión (20 bares) y la mayor relación posible de S/C (vapor/ carbono: 4). Al aumentar la presión y la temperatura se obtiene mayor producción de hidrógeno, pero al mismo tiempo se produce una mayor cantidad concentración de monóxido de carbono.

- En la optimización se demostró la importancia de la relación S/C, la temperatura, la presión para minimizar la fracción de monóxido de carbono y maximizar el flujo de hidrógeno producido.
- El proceso demostró que sufre retraso por transporte, lo que hace un poco más difícil su control en línea. Este retraso por transporte fue muy importante en la dinámica del modelo, dado que este mismo fue mayor a la constante de tiempo del sistema.
- También este sistema es muy sensible a cambios mínimos en las entradas en especial la fracción molar del monóxido de carbono de salida. Sin embargo el DMC mostró ser una estrategia estable y suave. Además se registró una comparación de un PID clásico con el DMC. El DMC obtuvo un IAE menor ya que el DMC, dado que posee una ponderación de tiempo muerto implícita en su matriz dinámica.
- El controlador DMC tuvo un buen comportamiento, tanto en las pruebas de perturbaciones, como cambio de setpoint. Bajo las condiciones de operación no solo se reducen los contaminantes sino también los costos de la planta.

7. TRABAJOS FUTUROS

Apartes de este trabajo ven la necesidad de construir un dispositivo de reformado de metano. Este proceso no solo ayudaría validar los datos presentados por la modelación sino que también sería respaldo de otros proyectos en el área de producción de energía alternativa, como el uso de gasificación de biomasa para producción hidrógeno y reformado de biodiesel.

Tecnologías como concentradores solares pueden ser una fuente de calor para el proceso de reformado y por tal se propone también como trabajo complementario, realizar algunas investigaciones para crear un sistema de reformado solar.

También se hace necesario la construcción de un banco de pruebas de Celdas para examinar sus condiciones dinámicas mas afondo. Con esto también se busca estudiar los fenómenos de transporte que afectan el desempeño de la celda.

8. REFERENCIAS

- [1] *BP, Statistical Review of World Energy 2008*
- [2] DOE Hydrogen Program; FY 2008 Annual Progress Report. U.S. Department of Energy; Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Washington
- [3] Cosmas Bin Anjura "Simulation And Optimization Of Hydrogen Production From Autothermal Reforming Of Ethane For Fuel Cell Applications" Universiti Teknologi Malaysia, 2006
- [4] Gregor Hoogers, Fuel Cells Technology Handbook, CRC Press, 2003.
- [5] Ph.D., P.E., William C. Lyons, & Gary J Plisga, "Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering", Second Edition 1998
- [6] Choi W-K, Kwon T-I. "Optimal operation of the Pressure Swing Adsorption (PSA) process for CO₂ recovery". Korean J Chem Eng 2003;20(4):617–23.
- [7] Barg C, Secchi AR. Simulation of an industrial PSA unit. Latin Am Appl Res 2001;31:469–75.
- [8] Panini K. Kolavennu, John C. Telotte, and Srinivas Palanki, "Design of a Fuel Cell Power System for Automotive Applications", international journal of chemical reactor engineering, vol 4 A19 (2006)
- [9] Rambabu Kandepua, Lars Imslandb, Bjarne A. Fossa, Christoph Stillerc, Bjørn Thorudc, Olav Bollandc "Modeling and control of a SOFC-GT-based autonomous power system" Energy 32 (2007) 406–417

- [10] Yu Taek Seo ^a, Dong Joo Seo ^a, Jin Hyeok Jeong ^b, Wang Lai Yoon ^a,
 “Development of compact fuel processor for 2 kW class residential PEMFCs”,
 Journal of Power Sources 163 (2006) 119–124
- [11] H.-J. Neef “International overview of hydrogen and fuel cell research”, Project
 Management Juelich (PtJ), Research Centre Juelich, D 5245 Juelich, Germany
- [12] Mitsubishi Research Institute, Inc., “Transition scenario for hydrogen infrastructure
 for fuel cell vehicles in Japan” July 11, 2007
- [13] National Hydrogen and Fuel Cell Technology Innovation Programme, Berlin 8
 May 2006. National Development Plan, Version 2.1, for the “Hydrogen and Fuel
 Cell Technology Innovation Programme,” Berlin 30 April 2007 (available from the
 homepage of the National Coordination Office for Hydrogen and Fuel Cells (NKJ)
[/http://www.nkj-ptj.de/index.php?index=46S](http://www.nkj-ptj.de/index.php?index=46S).
- [14] Willem F. van Weenen and Jack Tielrooy. How to optimize hydrogen plant
 designs Copyright © 1983 Published by Elsevier Ltd
- [15] Zhang, L.Q., Jisuanji Yu Yingyong Huaxue. Simulation and optimization of
 methanol production from oil-gas containing CO₂, (II). Process optimization.
 1999, 16, (4), 259-264.
- [16] Bhaskar, V., Gupta, S. K., & Ray, A. K. (2000). Applications of multiobjective
 optimization in chemical engineering. Reviews in Chemical Engineering.
- [17] J. K. Rajesh, S. K. Gupta, G. P. Rangaiah, A. K. Ray, Multi-objective optimization
 of industrial hydrogen plants, America Chemical Society *Ind. Eng. Chem. Res.*
 2000, 39, 706-717

- [18] J. K. Rajesh, S. K. Gupta, G. P. Rangaiah, A. K. Ray, Multi-objective optimization of industrial hydrogen plants, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 999–1010, 2001 Elsevier Science Ltd.
- [19] Atilla Ersoza, Hayati Olguna, Sibel Ozdoganb Simulation study of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell system with autothermal reforming.
- [20] Nigel Sammes. “Fuel Cell Technology, Reaching Towards Commercialization”, ed. Springer (2006).
- [21] Yu Taek Seo a, Dong Joo Seo a, Jin Hyeok Jeong b, Wang Lai Yoon a, “Design of an integrated fuel processor for residential PEMFCs applications”, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 505–509
- [22] K. Haga, S. Adachi b, Y. Shiratori, K. Itoh, K. Sasaki. Poisoning of SOFC anodes by various fuel impurities. *Solid State Ionics*. Elsevier 2008
- [23] Hydrogen Production And Storage R&D Priorities And Gaps, IEA (International Energy Agency) Publications 2005
- [24] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd., England, 2003.
- [25] EG&G Technical Services, Inc, U.S. Department of Energy. “Fuel Cell Handbook”. Seventh Edition. 2004.
- [26] Katikaneni S, Yuh C, Abens S, Farooque M. The direct carbonate fuel cell technology advances in multi-fuel processing and internal reforming, *Catalysis Today*, 2002, 77, 99–106.

- [27] Engelhard develops fuel sulfur removal. Fuel Cells Bulletin, Volume 2003, Issue 11, November 2003, Page 9.
- [28] M.V. Twigg, Catalyst Handbook, second ed., 1989, pp. 283–339.
- [29] Xu, J.G., and Froment, G.F., “Methane Steam Reforming, Methanation And Water-Gas Shift.1. Intrinsic Kinetics,” *AIChE J.*, 35(1), 88-96 (1989)
- [30] S. Sircar *, W.E. Waldron, M.B. Rao, M. Anand Hydrogen production by hybrid SMR–PSA–SSF; membrane system Separation and Purification Technology 17 (1999) 11–20, 1999 Published by Elsevier Science B.V.
- [31] Choi, Y., and Stenger, H.G., “Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen,” *J. Power Sources (in press)* (2003)
- [32] Yongtaek Choi, Harvey G. Stenger, “Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications”, *Journal of Power Sources* 129 (2004) 246–254
- [33] Marcelo Tagliabue, Gaston Delnero “Optimization of a hydrogen purification system” *International Journal Of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3496 – 3498,
- [34] Singhal Subhash, Kendall Kevin. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, design and applications. Elsevier. 2003
- [35] Borthwick W. Update on European hydrogen and fuel cell RTD&D programmes. US DoE hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies annual merit review, Arlington, 16th May 2006.
- [36] T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, Gas separation process, US Patent 5,250,088, 1993.

- [37] Dewan Hasan Ahmed, Hong Beom Park and Hyung Jin Sung. Optimum geometrical design for improved fuel utilization in membraneless micro fuel cell. Journal of Power Sources. Elsevier 2008.
- [38] Mingfei Liu, Ranran Peng, Dehua Dong^b, Jianfeng Gao^a, Xingqin Liu^a, Guangyao Meng. Direct liquid methanol-fueled solid oxide fuel cell. Journal of Power Sources. Elsevier 2008
- [39] P. Piroonlerkgul, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, A.A. Adesina. Selection of appropriate fuel processor for biogas-fuelled SOFC system. Chemical Engineering Journal. Elsevier 2007.
- [40] I.V. Yentekakis, T. Papadam, G. Goula. Electricity production from wastewater treatment via a novel biogas-SOFC aided process. Solid State Ionics. Elsevier 2008.
- [41] Frano Barbir “PEM Fuel Cells Theory and Practice”, Elsevier 2005
- [42] Ioannis V. Yentekakis. Open- and closed-circuit study of an intermediate temperature SOFC directly fueled with simulated biogas mixtures. Journal of Power Sources. 2006 Elsevier
- [43] A. Ersoz, H. Olgun, S. Ozdogan, C. Gungor, F. Akgun, M. Tiris, “Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell” Journal of Power Sources. Elsevier 2003
- [44] E. Danial Doss, R. Kumar, R.K. Ahluwalia, M. Krumpelt, Fuel processor for automotive fuel cell system: a parametric study, J. Power Sources 102 (2001) 1–15.

- [45] D. Ju Moon, K. Sreekumar, S.D. Lee, B. Gwon, H.S. Kim, Studies on gasoline fuel processor for fuel cell powered vehicle application, Appl. Catal. 215 (2001) 1–9.
- [46] Ram B. Gupta, Hydrogen fuel: production, transport, and storage, CRC editor. 2009
- [47] Michael Stelter, Andreas Reinert, Bjorn Erik Maia, Mihail Kuznecov. Engineering aspects and hardware verification of a volume producible solid oxide fuel cell stack design for diesel auxiliary power units Journal of Power Sources. 2005 Elsevier
- [48] International Energy Agency. Prospects for hydrogen and fuel cells. 2005
- [49] Rosen MA. “Thermodynamic investigation of hydrogen production by steam-methane reformation”. Int J Hydrogen Energy 1991;16(3): 207–17.
- [50] Lutz A, Bradshaw R, Keller J, Witmer D. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. Int J Hydrogen Energy 2003;28:159–67.
- [51] Matthew M. Mench. Fuel Cell Engines. by John Wiley & Sons, Inc. Copyright © 2008
- [52] Shi-Tin Lin, Yih-Hang Chen, Cheng-Ching Yu, Yen-Chun Liu, Chiou-Hwang Lee, “Modelling an experimental methane fuel processor” Journal of Power Sources 148 (2005) 43–53
- [53] Derringer, G.; Suich, R. (1980). Simultaneous optimization of several responses variables. Journal of Quality Technology. Vol. 1, No. 23, pp. 214-219.
- [54] Derringer, G.; Suich, R., A Balancing Act: Optimizing a Product’s Properties. Quality Congress, 51-58(1994)

- [55] Wei-Mon Yana^a, Hsin-Sen Chub^b, Meng-Xi Lub^b, Fang-BorWengc^c, Guo-Bin Jungc^c, Chi-Yuan Leec^c, “Degradation of proton exchange membrane fuel cells due to CO and CO₂ poisoning” Journal of Power Sources 188 (2009) 141–147
- [56] Smith Carlos, Corripio Armando Principles and practice of automatic control 2nd edition Wiley & Son.
- [57] C. Cutler, C., B, Ramaker, 1980, “Dynamic Matrix Control – A Computer Control Algorithm”, Proceedings of the Joint Automation Control Conference, 1, 6p N WP5-B.

ANEXOS

ANEXO A

Pruebas de normalidad

Se realizó una prueba de bondad y ajuste en el software Matlab 2008a los siguientes fueron los resultados para un 0.05 de negar la hipótesis nula.

Para la respuesta concentración

No se puede negar la hipótesis nula que la distribución es normal.

P=NaN

$\chi^2=0.0869$

Para la respuesta Flujo máximo de hidrógeno.

No se puede negar la hipótesis nula que la distribución es normal.

P=NaN

$\chi^2=3.8653$

Prueba de igualdad de varianzas

Para la concentración de CO se realizó factor por factor la prueba Bartlett en Matlab 2008a. La concentración se transformó debido a que no cumplía el con el principio de igualdad de varianzas. Todos los datos de concentración se transformaron a la inversa de la raíz cuadrada de la concentración. Luego de la transformación se aplicó la prueba de Bartlett. El resultado la igualdad de varianzas.

Los resultados se ofrecen a continuación:

Group Summary Table			
Group	Count	Mean	Std Dev
10	8	0.83128	0.26558
30	8	1.08539	0.25497
Pooled	16	0.95833	0.26033
Bartlett's statistic	0.01085		
Degrees of freedom	1		
p-value	0.91705		

Figura A 1 Prueba Bartlett para Presiones en Bares

Group Summary Table			
Group	Count	Mean	Std Dev
750	8	1.07615	0.26342
850	8	0.84052	0.26707
Pooled	16	0.95833	0.26525
Bartlett's statistic	0.00123		
Degrees of freedom	1		
p-value	0.972		

Figura A 2 Prueba Bartlett para Temperatura en C

Group Summary Table			
Group	Count	Mean	Std Dev
2	8	0.75249	0.23038
4	8	1.16418	0.15005
Pooled	16	0.95833	0.19441
Bartlett's statistic	1.16585		
Degrees of freedom	1		
p-value	0.28026		

Figura A 3 Prueba Bartlett para La Razón S/C

Group Summary Table			
Group	Count	Mean	Std Dev
1	8	0.96103	0.29397
1.2	8	0.95563	0.29327
Pooled	16	0.95833	0.29362
Bartlett's statistic	0.00004		
Degrees of freedom	1		
p-value	0.99514		

Figura A 4 Prueba Bartlett para La Razón O₂/CO

Para el flujo de hidrógeno se realizó factor por factor la prueba Bartlett en Matlab 2008a y se cumplió con el principio de igualdad de varianzas.

Los resultados se ofrecen a continuación.

Group Summary Table			
Group	Count	Mean	Std Dev
10	8	3.30017	0.46564
30	8	2.52125	0.61675
Pooled	16	2.91071	0.54645
Bartlett's statistic	0.5094		
Degrees of freedom	1		
p-value	0.4754		

Figura A 5 Prueba Bartlett para Presiones en Bares

Group Summary Table			
Group	Count	Mean	Std Dev
750	8	2.53498	0.63399
850	8	3.28645	0.46826
Pooled	16	2.91071	0.55732
Bartlett's statistic	0.5909		
Degrees of freedom	1		
p-value	0.44207		

Figura A 6 Prueba Bartlett para Temperatura en C

Group Summary Table			
Group	Count	Mean	Std Dev
2	8	2.58439	0.65846
4	8	3.23704	0.51665
Pooled	16	2.91071	0.59182
Bartlett's statistic	0.38061		
Degrees of freedom	1		
p-value	0.53728		

Figura A 7 Prueba Bartlett para La Razón S/C

Group Summary Table			
Group	Count	Mean	Std Dev
1	8	2.91696	0.68541
1.2	8	2.90446	0.6885
Pooled	16	2.91071	0.68696
Bartlett's statistic	0.00013		
Degrees of freedom	1		
p-value	0.9908		

Figura A 8 Prueba Bartlett para La Razón O₂/CO

Prueba de Independencia

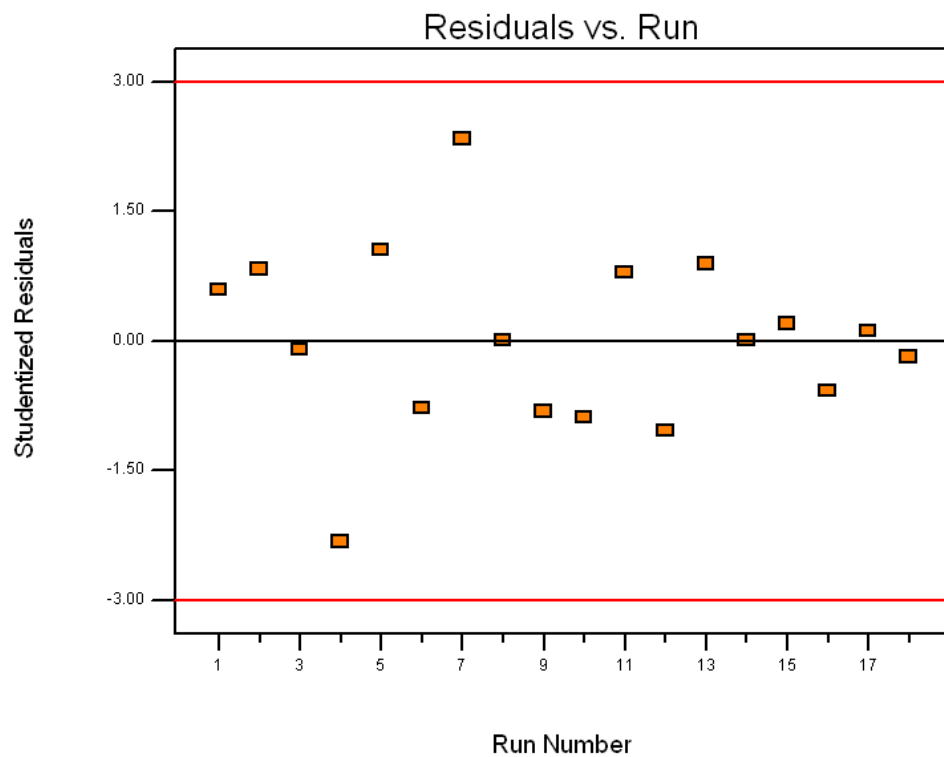


Figura A 9 Residuales Vs Corridas

Se realizo la inspección de la Figura A9 de los residuales no se observa ningún patrón por tal es independiente.

ANEXO B

A continuación los datos manejados en HYSYS 2006 para la simulación de la planta.

Datos de concentración.

Tabla B 1 Concentraciones usadas en la simulación.

	Feed	Product	Feed P OX	Oxígeno puro	Sysgas	Methane-1	Water-1	Methane
metano	0.194169	2.57E-02	2.57E-02	0	2.57E-02	0.911465	2.20E-10	0.911465
hidrógeno	1.80E-02	0.439526	0.498499	0	0.49814	8.43E-02	6.91E-07	8.43E-02
agua	0.787525	0.413178	0.353748	0	0.354564	2.64E-03	0.999991	2.64E-03
CO	3.39E-04	5.98E-02	5.28E-04	0	8.31E-05	1.59E-03	1.81E-10	1.59E-03
CO2	6.87E-06	6.18E-02	0.12102	0	0.12153	0	8.73E-06	0
nitrogeno	0	0	0	0	0	0	0	0
oxígeno	5.58E-17	0	5.36E-04	1	0	0	7.09E-17	0
	h2 high concentration	CO2	h2%99	recycle	recycle1	compress1	mix1	mix
metano	0	0.164962	0	0	0	0	0	0
hidrógeno	0.999916	0	0.999916	0.999916	0.999917	0.999917	0.999917	0.999917
agua	0	5.42E-02	0	0	0	0	0	0
CO	8.42E-05	2.67E-04	8.42E-05	8.42E-05	8.34E-05	8.34E-05	8.34E-05	8.34E-05
CO2	0	0.78055	0	0	0	0	0	0
nitrogeno	0	0	0	0	0	0	0	0

oxígeno	3.19E-12	0	3.19E-12	3.19E-12	0	0	0	0
	ProducWGS-2	FeedWGS	1	3	pump1	exchange2	methane1	water3
metano	2.57E-02	2.57E-02	4.00E-10	0	4.00E-10	0	0.987823	4.00E-10
hidrógeno	0.498766	0.439526	1.26E-06	0	1.26E-06	0	7.60E-03	1.26E-06
agua	0.353937	0.413178	0.999983	1	0.999983	1	2.86E-03	0.999983
CO	5.29E-04	5.98E-02	3.28E-10	0	3.28E-10	0	1.72E-03	3.28E-10
CO2	0.121085	6.18E-02	1.59E-05	0	1.59E-05	0	0	1.59E-05
nitrogeno	0	0	0	0	0	0	0	0
oxígeno	0	0	1.29E-16	0	1.29E-16	0	0	1.29E-16
	mix4	compress2	VL	VL2	productWGS	h2%99-1	purg-1	purg2-1
metano	2.57E-02	0	2.57E-02	0	2.57E-02	0	0	4.00E-10
hidrógeno	0.498499	0.999917	0.498766	0.999916	0.490876	0.999916	0.999917	1.26E-06
agua	0.353748	0	0.353937	0	0.361828	0	0	0.999983
CO	5.28E-04	8.34E-05	5.29E-04	8.42E-05	8.42E-03	8.42E-05	8.34E-05	3.28E-10
CO2	0.12102	0	0.121085	0	0.113195	0	0	1.59E-05
nitrogeno	0	0	0	0	0	0	0	0
oxígeno	5.36E-04	0	0	3.19E-12	0	3.19E-12	0	1.29E-16
	H2	Fuel	H2O	liquid	H2OR	9	exchange3	mix2
metano	0	0	0	0	0	2.20E-10	4.00E-10	2.20E-10
hidrógeno	1	0.651547	9.22E-02	1.96E-06	0	6.91E-07	1.26E-06	6.91E-07
agua	0	0	0.829	0.999995	0.91388	0.9999	0.99998	0.999

			64		4	91	3	991
CO	0	5.49E-05	7.76E-05	1.58E-09	8.55E-05	1.81E-10	3.28E-10	1.81E-10
CO2	0	0	0	0	0	8.73E-06	1.59E-05	8.73E-06
nitrogeno	0	0	0	0	0	0	0	0
oxígeno	0	0.348398	7.81E-02	3.31E-06	8.60E-02	7.09E-17	1.29E-16	7.09E-17
oxígeno 1	water2	sysgas2	Water	methane 2	purg2	ox	FeedW GS-2	purg
0	3.83E-10	3.93E-02	2.20E-10	0.987823	4.00E-10	0	2.57E-02	0
0	1.25E-06	0.76183	6.91E-07	7.60E-03	1.26E-06	0	0.490876	0.999917
0	0.999983	1.29E-02	0.999991	2.86E-03	0.999983	0	0.361828	0
0	3.39E-10	1.27E-04	1.81E-10	1.72E-03	3.28E-10	0	8.42E-03	8.34E-05
0	1.58E-05	0.185854	8.73E-06	0	1.59E-05	0	0.113195	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	7.09E-17	0	1.29E-16	1	0	0
exchange								
0								
0.99991656								
0								
8.34E-05								
0								
0								
0								

Tabla B 2 Propiedades y datos usados en la simulación.

fraccion Vapor	1	1	1	1	1	1	1
temperatura	451.0663	800	178.3129	199.9997732	110	459.3914	449.9987
presion	2000	1855.898	200	659.9458913	188.3737	2000	2000
flujo molar	5.087428	6.718072	6.721672	3.60E-03	6.718078	1.083775	4.003653
flujo masico	88.25863	88.25863	88.37372	0.1152	88.37374	16.13156	72.12707
volumen liquido	0.127954	0.180788	0.192466	1.01E-04	0.192374	5.57E-02	7.23E-02
flujo de calor	-959733	-709056	-873578	18.7995062	-890486	-53334.8	-906398
	h2 high concentration	CO2	h2%99	recycle	recycle1	compre se1	mix1
fraccion Vapor	1	1	1	1	1	1	1
temperatura	25	45.52806	25	24.99999634	25	150	730.7486
presion	188.3737	188.3737	188.3737	188.1736564	188.1737	178.1737	2000.4
flujo molar	3.346819	1.045945	3.179478	0.167340967	0.16755	8.38E-02	8.38E-02
flujo masico	6.754513	39.72763	6.416787	0.337725646	0.338145	0.169072	0.169072
volumen liquido	9.66E-02	5.38E-02	9.18E-02	4.83E-03	4.84E-03	2.42E-03	2.42E-03
flujo de calor	-31.5144	-347369	29.9387	1.57572084	-1.56374	298.5065	1739.635
	ProducWGS-2	FeedWGS	1	3	pump1	exchange2	methane1
fraccion Vapor	1	1	0	0.901997277	0	0.901999	1
temperatura	180	440	20.16319	212.4388216	20	212.435	448

presion	660.1459	700	2000.4	2000.6	188.3737	2000.4	2000.4
flujo molar	6.718072	6.718072	2.203653	1.8	2.203653	1.8	1
flujo masico	88.25852	88.25863	39.69989	32.42718086	39.69989	32.42718	15.96248
volumen liquido	0.192365	0.180788	3.98E-02	3.25E-02	3.98E-02	3.25E-02	5.33E-02
flujo de calor	-873597	-797854	-628276	-430217.4015	-628371	-430217	-55074.5
	mix4	compre se2	VL	VL2	product WGS	h2%99-1	purg-1
fraccion Vapor	1	1	1	1	1	1	1
temperatura	180.0089	297.7454	179.9993	25	360	24.99936	24.99936
presion	659.9459	400	659.9459	188.3736564	680.1729	153.9037	153.7037
flujo molar	6.721672	8.38E-02	6.718072	0.167340967	6.718072	3.179478	8.38E-02
flujo masico	88.37372	0.169072	88.25852	0.337725646	88.25853	6.416787	0.169072
volumen liquido	0.192466	2.42E-03	0.192365	4.83E-03	0.190823	9.18E-02	2.42E-03
flujo de calor	-873578	656.7453	-873597	-1.57572084	-830247	-29.9387	-0.78187
	H2	Fuel	sysgas2	FeedWGS-2	mix2	H2OR	water2
fraccion Vapor	1	1	1	1	1	1	0
temperatura	120	24.94306	20	280	250	120.1117	20
presion	101.325	153.9	188.3737	679.9729456	2000.3	101.325	188.3737
flujo molar	0.317921	4.879478	4.392764	6.718072309	4.003653	3.130913	2.325314
flujo masico	0.640929	60.81679	46.48208	88.25853116	72.12707	60.17328	41.89166
volumen liquido	9.17E-03	0.139572	0.150398	0.190822815	7.23E-02	5.92E-02	4.20E-02

flujo de calor	861.9572	-54.5529	-348853	-848797.2028	-937434	-679797	-663062
	Water	oxígeno 1	methane2	exchange	purg2	9	ox
fracion Vapor	1	1	1	1	0	0.405089	1
temperatura	450	200	447.9999	24.99999634	20	212.4334	25
presion	2000.2	660.1459	2000.2	188.1736564	188.3737	2000.4	153.9
flujo molar	4.003653	3.60E-03	1	8.38E-02	0.115982	4.003653	1.7
flujo masico	72.12707	0.1152	15.96248	0.169072377	2.089468	72.12707	54.4
volumen liquido	7.23E-02	1.01E-04	5.33E-02	2.42E-03	2.09E-03	7.23E-02	4.78E-02
flujo de calor	-906398	18.79951	-55074.5	-0.781870218	-33072.1	-1026231	-24.6142
	exchange3	liquid	Methane	mix	water3	purg2-1	purg
fracion Vapor	0	0	1	1	0	0	1
temperatura	212.0991	120	459.3915	730.7487034	20	20.00805	25
presion	2000.4	101.325	2000.2	2000.2	188.3737	153.9037	188.1737
flujo molar	2.203653	0	1.083775	8.38E-02	2.319635	0.115982	8.38E-02
flujo masico	39.69989	0	16.13156	0.169072377	41.78936	2.089468	0.169072
volumen liquido	3.98E-02	0	5.57E-02	2.42E-03	4.19E-02	2.09E-03	2.42E-03
flujo de calor	-596014	0	-53334.8	1739.635469	-661443	-33072.1	-0.78187
	H2O						
fracion Vapor	1						

temperatur a	120						
presion	101.325						
flujo molar	3.448834						
flujo masico	60.81421						
volumen liquido	6.84E-02						
flujo de calor	-678935						